

JAN 18 1935

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
KARL SCHEEL

92. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 61 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 10. DEZEMBER 1934)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin - Dahlem, Werderstraße 28.

## 92. Band

**Inhalt**

## 11. und 12. Heft

	Seite
<b>Ragnar Rydberg</b> , Über die Neubildung und Dissoziation zweiatomiger Moleküle. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934) . . . . .	693
<b>Sven Werner</b> , Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. II. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1934) . . . . .	705
<b>Hans Fricke</b> , Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen bei der Spritzentladung. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1934) . . . . .	728
<b>V. Kondratjew und A. Lauris</b> , Induzierte Prädissoziation der $\text{Te}_2$ -Moleküle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1934) . . . . .	741
→ <b>Günther Schulz</b> , Zur Theorie des Galtonschen Brettes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1934) . . . . .	747
<b>B. Gross</b> , Zur Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. September 1934) . . . . .	755
<b>Rudolf Hofmann</b> , Beobachtung von Bewegungserscheinungen, die durch elektrische Felder in dielektrischen Flüssigkeiten verursacht werden. Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934) . . . . .	759
<b>Paul Gombás</b> , Zur Theorie des Lithiumbromidkristalls mit Berücksichtigung der Polarisierungseffekte. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1934) . . . . .	796
<b>E. Brüche</b> , Zu zwei neueren Veröffentlichungen über geometrische Elektronenoptik. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934) . . . . .	815
<b>Manfred von Ardenne</b> , Erwiderung zu den Ausführungen von E. Brüche zu zwei neueren Veröffentlichungen über Elektronen-Optik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934) . . . . .	822
<b>E. Brüche</b> , Antwort zu vorstehender Erwiderung. (Eingegangen am 3. November 1934) . . . . .	826
<b>Manfred von Ardenne</b> , Schlußwort. (Eingegangen am 17. November 1934) . . . . .	827
<b>Autorenregister</b> . . . . .	828
<b>Titel und Inhalt zum 92. Bande</b> .	



## Über die Neubildung und Dissoziation zweiatomiger Moleküle.

Von **Ragnar Rydberg** in Stockholm.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934.)

Es wird diskutiert, in welcher Weise der Zerfall von  $\text{AlH}$  mit den Bedingungen in der Lichtquelle zusammenhängt. Die Möglichkeiten zur Molekülbildung werden näher besprochen und zur Erklärung des Druckeffektes wird angenommen, daß die Neubildung bei hohem Druck zum Vorschein kommt.

§ 1. *Einleitung.* Die sogenannte Prädissoziation und damit zusammenhängende Fragen sind Gegenstand eines eingehenden Studiums gewesen, und eine umfassende Literatur ist schon darüber entstanden. Der Name Prädissoziation ist ein rein spektroskopischer Ausdruck, der hervorhebt, daß die Intensität innerhalb eines Bandenspektrums zwischen den verschiedenen Linien in einer Weise verteilt ist, die ganz bedeutend von derjenigen Verteilung abweicht, die zu erwarten wäre, wenn die innere Energie des Gases nach dem Maxwell'schen Gesetz zwischen den Molekülen verteilt wäre. Anfangs wurde dies als eine interessante Eigentümlichkeit betrachtet, aber später wurden die Ursache, der molekulare Zerfall, klargelegt, und wir können jetzt dessen allumfassende Bedeutung bei den chemischen Reaktionen ahnen. Es soll jedoch schon hier gezeigt werden, daß der Begriff der Prädissoziation dazu neigt, eine allzu große Erweiterung zu erhalten. Was wir spektroskopisch beobachten, ist vielmals nichts anderes als eine höchst normale Dissoziation, welche auch eine Abweichung von der Maxwell'schen Verteilung mit sich bringt.

Im folgenden werden einige mit den obengenannten Erscheinungen zusammenhängende Fragen eingehend behandelt, wobei als Ausgangspunkt ein besonders günstiger Fall, das violette Bandenspektrum des Aluminiumhydrides, genommen wird. Mörikofer<sup>1)</sup> beobachtete, daß diese Banden besonders eigentümliche Intensitätsvariationen zeigten, die von den Bedingungen in der Lichtquelle herrührten. Als Eriksson und Hulthén<sup>2)</sup> die Banden analysierten, wurden diese einem  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ -Übergange zugeschrieben, wo die letzten Linien in jeder Serie diffus waren. Bei diesen Aufnahmen wurde reiner Wasserstoff von 1 Atm. Druck in den zwischen Al-Elektroden brennenden Lichtbogen eingeführt. Bengtsson<sup>3)</sup> fand, daß in einem solchen Lichtbogen, der in einer Wasserstoffatmosphäre von nur einigen

<sup>1)</sup> W. Mörikofer, Dissertation Basel 1924. — <sup>2)</sup> G. Eriksson u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925. — <sup>3)</sup> E. Bengtsson, ebenda **51**, 889, 1928.

Millimetern Hg-Druck brannte, dieselben Banden erhalten wurden, aber in diesem Falle wurden die von Eriksson und Hulthén beobachteten diffusen Linien vermißt. Die Einwirkung des Druckes auf das Aussehen der Banden wurde danach von Bengtsson und dem Verfasser<sup>1)</sup> untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Bandenserien bei niedrigem Wasserstoffdruck bei bestimmten Rotationsquantenzahlen schroff abgeschnitten sind, aber, wenn der Druck gesteigert wird, treten immer mehr Linien hervor, und bei normalem Druck erhalten die Banden das von Eriksson und Hulthén beschriebene Aussehen. Eine solche Änderung in dem Aussehen der Banden konnte nicht durch Änderung der Stromstärke des Lichtbogens erhalten werden. Während der letzten Jahre sind Untersuchungen von Holst und Hulthén<sup>2)</sup> ausgeführt, in denen der Wasserstoffkern des Aluminiumhydrids durch Deuterium ersetzt ist. Dies neue Molekül Al D weist ein ganz ähnliches Verhalten auf. Das Abbrechen der Banden geschieht jedoch bei ganz anderen Rotationsquantenzahlen als für Al H, was auf der Änderung des Trägheitsmomentes beruht. Im folgenden wird der Einfachheit halber nur Al H besprochen, weil die Gedankenweise als auch für Al D geltend ausgedehnt werden kann.

§ 2. *Die Energieverhältnisse des Al H-Moleküls.* Bevor wir weitergehen, um die Ursachen dieser Eigentümlichkeiten zu besprechen, müssen aber das Termschema und das potentielle Verhalten des Moleküls dargestellt werden. Nach Bengtsson und Hulthén sind die hier in Frage kommenden Elektronenzustände des Aluminiumhydrids mit einem Wasserstoffatome und einem Aluminiumatome, beide im Normalzustande  $^2S$  bzw.  $^2P$  aufgebaut. Die Dissoziationsenergie ist für den Normalzustand  $^1\Sigma$  etwa  $24000\text{ cm}^{-1}$  und für  $^1\Pi$  etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Eine Folge des bemerkenswert kleinen Wertes für  $^1\Pi$  ist, daß nur zwei Kernschwingungsniveaus in diesem Elektronenzustande beobachtet werden konnten. Für Al D ist jedoch, wie zu erwarten war, noch ein Niveau erhalten. Dies Elektronenniveau ist also weniger stabil. Es ist auch dies instabile Niveau, in dem der Serienabbruch verursachende Zerfall vonstatten geht. In Fig. 1 ist ein Energieschema über die beobachteten Rotationsniveaus der beiden Kernschwingungsniveaus des  $^1\Pi$ -Zustandes aufgezeichnet. Als Ordinate ist (nach (Bengtsson-Knave)) die totale Energie verwendet. Die Dissoziationsgrenze ist angegeben und die Niveaus, die nur bei höherem Drucke Linien aussenden, sind gestrichelt. Hieraus geht hervor, daß die Verhältnisse nicht so einfach sind, daß sämtliche bei niedrigem Druck verschwindende Niveaus

<sup>1)</sup> E. Bengtsson u. R. Rydberg, ZS. f. Phys. **59**, 540, 1930. —

<sup>2)</sup> W. Holst u. E. Hulthén, Nature **133**, 496, 1934.

oberhalb der Dissoziationsgrenze liegen. Für eine nähere Untersuchung ist es deshalb notwendig, die Potentialkurven dieser Zustände zu konstruieren. Hier begegnet uns aber eine große Schwierigkeit. Auf Grund des kurzen und unregelmäßigen Verlaufs der Energiekurve ist es nicht möglich, die Nullpunktsenergie, d. h. den Abstand zwischen den niedrigsten Punkten der Kurve und dem ersten Kernschwingungsniveau mit einiger Sicherheit zu berechnen. Die Konstruktion ist jedoch in der gewöhnlichen Weise ausgeführt<sup>1)</sup> und ein passender Wert der Nullpunktsenergie ist durch mehrmalige Prüfung aufgesucht worden, bis eine innere Übereinstimmung der verschiedenen Niveaus erreicht ist. Nach dieser Methode ist die Kurve bis zu einem Kernabstand von etwa 2 Å konstruiert. Es ist aber doch möglich, den weiteren Verlauf der Kurve anzugeben. Das obengenannte verwaschene Aussehen der Linien muß von dem von Kronig<sup>2)</sup> beschriebenen Molekülzerfall durch Rotation verursacht sein, welcher Zerfall später von dem Verfasser in einer Arbeit über das Quecksilberhydrid untersucht worden ist<sup>3)</sup>. Dieser Zerfall geschieht, wenn das Molekül durch Rotation so viel Energie aufgenommen hat, daß es sich energetisch oberhalb der Dissoziationsgrenze eines nicht rotierenden Moleküls befindet. Die beiden Atome werden dann durch eine Potentialschwelle zusammengehalten, die aber durchbrochen werden kann, wobei das Molekül unter Abgabe von Energie zerfällt. Durch den Zerfall wird die Lebensdauer des Moleküls vermindert, was sich in einer Ausbreitung der Spektrallinien zeigt. Der Zusammenhang zwischen der Linienbreite und der Größe der Schwelle ist von Kronig gegeben:

$$\Delta E = \frac{h\nu}{4\pi} e^{-\beta_j} \quad (1)$$

$$\beta_j = \frac{4\pi}{h} \oint \sqrt{2\mu(V_j(r) - E)} dr.$$

Aus den spektroskopisch bekannten Werten der Linienbreite kann man sich jetzt mit Hilfe von (1) eine Auffassung über den Verlauf der Kurve bilden.

<sup>1)</sup> R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1931. — <sup>2)</sup> R. de L. Kronig, ebenda **62**, 300, 1930. — <sup>3)</sup> R. Rydberg, ebenda **80**, 514, 1933.

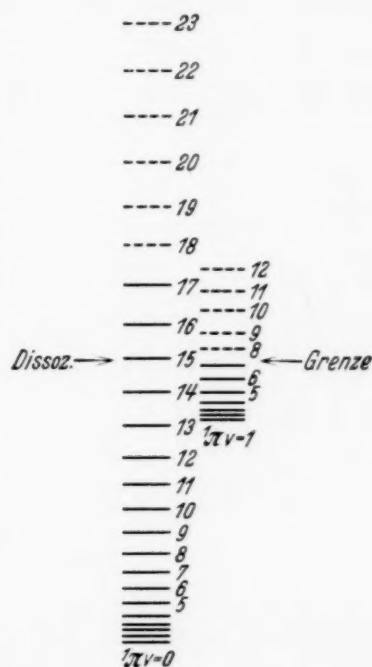


Fig. 1.



Dies kann durch ein ganz entgegengesetztes Verfahren als das, welches in dem ähnlichen Falle bei Hg H zu Verwendung kam, durchgeführt werden. Eine vorläufige Untersuchung<sup>1)</sup> lieferte das überraschende Ergebnis, daß auch die Potentialkurve für das nicht rotierende Molekül mit einer Potentialschwelle, wie aus Fig. 2 hervorgeht, versehen zu sein scheint. Für diese Berechnung wurden Werte der Linienbreite ver-

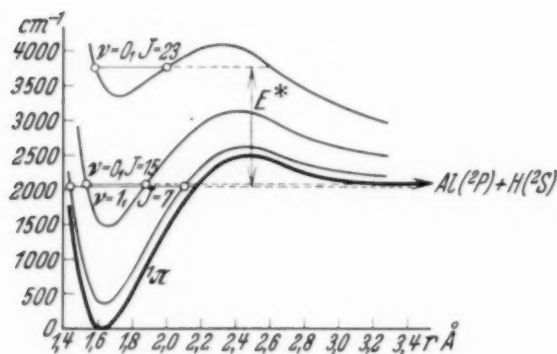


Fig. 2.

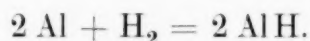
wendet, die durch Messungen bei großer Dispersion (bis 0,6 Å/mm) erhalten wurden (Tabelle 1). Es ist jedoch sehr schwer, Selbstabsorption in der Lichtquelle zu vermeiden. Die zu der Messung verwendeten Platten sind deshalb bei niedriger Stromstärke aufgenommen. Aber auch in diesem Falle ist es unsicher, ob Absorption vermieden werden konnte. Die Messungen konnten bei der Prüfung der Größe der Schwelle auch nicht in gute Übereinstimmung miteinander gebracht werden. Das Ergebnis kann deshalb nicht als zuverlässig betrachtet werden. Der allgemeine Eindruck der durchgeführten Konstruktion ist jedoch, daß es ganz sicher gelingen wird, die Potentialkurve in der angegebenen Weise aufzubauen. Als eine gute Arbeitshypothese können wir annehmen, daß die Rotationsniveaus in dem  $^{1/2}I$ -Zustande sich in der folgenden Weise verteilen: von denjenigen, die dem Kernschwingungsniveau  $v = 0$  angehören, liegen die Rotationsniveaus  $j = 0 - 14$  unterhalb und  $j = 15 - 23$  oberhalb der Dissoziationsgrenze. Für  $v = 1$  sind die entsprechenden Werte  $j = 0 - 7$  bzw.  $j = 8 - 13$ . Für  $v = 0$  liegen zwei Niveaus oberhalb der Dissoziationsgrenze, welche auch bei niedrigen Drucken Linien emittieren. Aus der Konstruktion geht hervor, daß die Schwellen für diese zwei Niveaus groß genug werden können, um den Zerfall ganz und gar zu verhindern. Die mittlere Lebensdauer eines stabilen Niveaus dürfte in Übereinstimmung mit Messungen an anderen Molekülen auf etwa  $10^{-8}$  sec geschätzt werden. Ein Vergleich zeigt, daß die Herabsetzung der Lebensdauer in den höheren Rotationsniveaus durch den Zerfall sehr beträchtlich ist und die Strahlung von diesen Zuständen kann deshalb ganz ausgelöscht werden.

<sup>1)</sup> E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature **131**, 470, 1933.

Tabelle 1.

$v = 0$			$v = 1$		
$j$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$	$\tau \text{ sec}$	$j$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$	$\tau \text{ sec}$
21	0,5	$1,2 \cdot 10^{-11}$	9	0,1	$5,3 \cdot 10^{-11}$
22	1,8	$3 \cdot 10^{-12}$	10	0,5	$1,0 \cdot 10^{-11}$
23	6,3	$8 \cdot 10^{-13}$	11	1,6	$3,3 \cdot 10^{-12}$
			12	4	$1,3 \cdot 10^{-12}$
			13	9	$6 \cdot 10^{-13}$
			14	19	$3 \cdot 10^{-13}$

§ 3. *Die Voraussetzungen der Moleküldissoziation.* Aus der obigen allgemeinen Übersicht geht hervor, daß ein Zerfall stattfinden kann, aber damit ist nicht alles erklärt. Woher kommen die zerfallenden Moleküle? Wir wollen deshalb die Verhältnisse in einem Lichtbogen näher studieren. Dort muß eine Reaktion zwischen Aluminium und Wasserstoff vonstatten gehen, die wir schreiben können



Da die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs 100 kcal und der entsprechende Wert für AlH 70 kcal ist und die Dampfbildungswärme des Metalles etwa 80 kcal beträgt, so wird aus dem Massenwirkungsgesetz (MWG.) folgende Gleichgewichtsbedingung erhalten:

$$\frac{P_{\text{AlH}}^2}{P_{\text{H}_2}} \sim e^{-\frac{120}{RT}}. \quad (2)$$

In der hier nach Farkas<sup>1)</sup> wiedergegebenen Gleichung sind einige für die Gleichgewichtsverschiebung weniger bedeutende Faktoren ausgelassen. Farkas Berechnungen gelten für einen Kohlenrohröfen, und da wir jetzt die Verhältnisse in einem Lichtbogen betrachten wollen, müssen die Rechnungen in Übereinstimmung hiermit verändert werden. In (2) wird vorausgesetzt, daß der Al-Dampf gesättigt ist. In einem Lichtbogen mit seinen hohen Temperaturen kann dies nicht der Fall sein, weshalb wir damit rechnen müssen, daß Al dort als ein einatomiges Gas vorkommt. Die Dampfbildungswärme des Metalles fällt dann in der Reaktionswärme weg und wir erhalten für das Gleichgewicht

$$\frac{P_{\text{AlH}}^2}{P_{\text{Al}} \cdot P_{\text{H}_2}} \sim e^{+\frac{40}{RT}}. \quad (3)$$

Hier wird eine positive Potenz erhalten, was bedeutet, daß der Partialdruck ( $P_{\text{AlH}}$ ) des AlH bei steigender Temperatur vermindert wird. Die Tempe-

<sup>1)</sup> L. Farkas, ZS. f. Phys. **70**, 733, 1931.

raturverteilung in einem Lichtbogen wird in Fig. 3a als Funktion des Abstandes vom Bogenzentrum schematisch wiedergegeben. Der durch die entsprechende Temperatur bedingte Gleichgewichtsdruck ( $P_{\text{AlH}}$ ) für AlH ist in Fig. 3b dargestellt. Im Zentrum des Bogens ist  $P_{\text{AlH}}$  niedrig, aber steigt gemäß Formel (3) nach außen hin, da die Temperatur fällt. In den äußeren Teilen des Bogens sinkt die Temperatur so tief, daß Al-Dampf seinen Sättigungsdruck erreicht, und  $P_{\text{AlH}}$  sinkt dann nach außen gemäß Formel (2). Ein Lichtbogen, in dem Al und  $\text{H}_2$  in genügenden Mengen vorhanden ist, wird also wie von einem Mantel umgeben, in dem AlH besonders reich vorhanden ist.

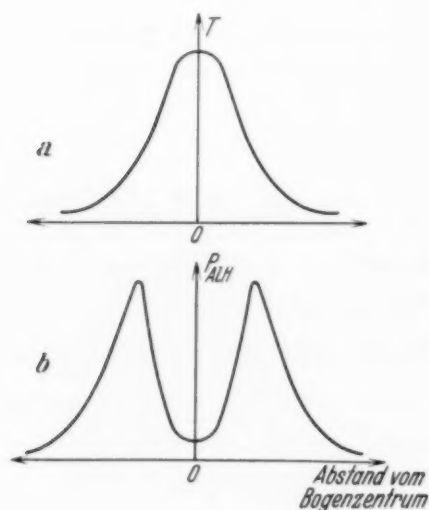


Fig. 3.

Daß die Verteilung im Bogen mit der in Fig. 3b dargestellten übereinstimmt, konnte für die niedrigen Gasdrucke, wo der Serienabbruch entsteht, nicht bewiesen werden. Daß diese Verteilung bei höherem Druck gilt, konnte dagegen mit einer Apparatenaufstellung wie in Fig. 4 wiedergegeben ist, gezeigt werden. Von der positiven Elektrode in einem Kohlelichtbogen kommt kontinuierliches Licht, das durch eine Linse in einen in Wasserstoff befindlichen, zwischen C—Al-Elektroden brennenden Lichtbogen geworfen wird. Dieser Lichtbogen wird auf den Spalt eines Spektrographen fokussiert,

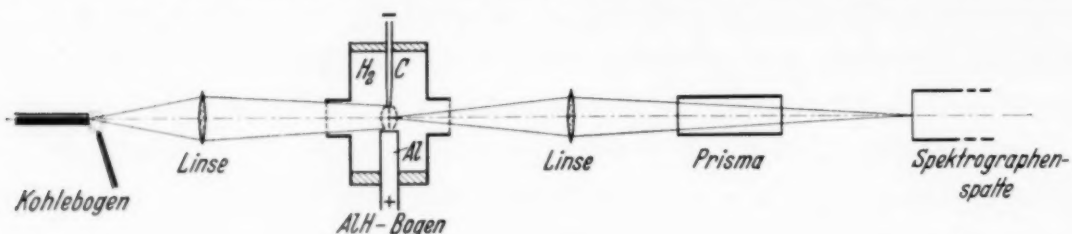


Fig. 4.

aber bevor das Licht diesen erreicht, passiert es ein Prisma, das die Bildebene um  $90^\circ$  dreht. Hierdurch wird ein Absorptionsspektrum des AlH in einem Querschnitt des Bogens erhalten. Der Wasserstoffdruck im Bogen muß 1 Atm. betragen, damit genügend starke Absorption erhalten werden kann. Die Stromstärke im C—Al-Bogen war etwa 8 Amp. Ein solcher Bogen gibt in etwa 1,5 Minuten mit dem benutzten Spektrograph ( $5 \text{ \AA/mm}$ ) ein Emissionsspektrum mit genügender Schwärzung der Platte. Um den Einfluß dieser AlH-Emission zu vermeiden, war es notwendig, die Expo-



sitionszeit bei den Absorptionsaufnahmen so niedrig wie nur möglich zu halten. Bei einer Stromstärke im Kohlelichtbogen von etwa 50 Amp. war eine Expositionszeit von 2 sec notwendig, um ein kontinuierliches Spektrum zu bekommen. Fig. 5a und b stellt zwei Absorptionsaufnahmen mit verschiedenen Expositionszeiten und (Fig. 5c) eine Emissionsaufnahme dar, welche sämtlich ohne irgendeine Veränderung der Aufstellung ausgeführt wurden, weshalb die drei Aufnahmen für einen Vergleich geeignet sind. Die

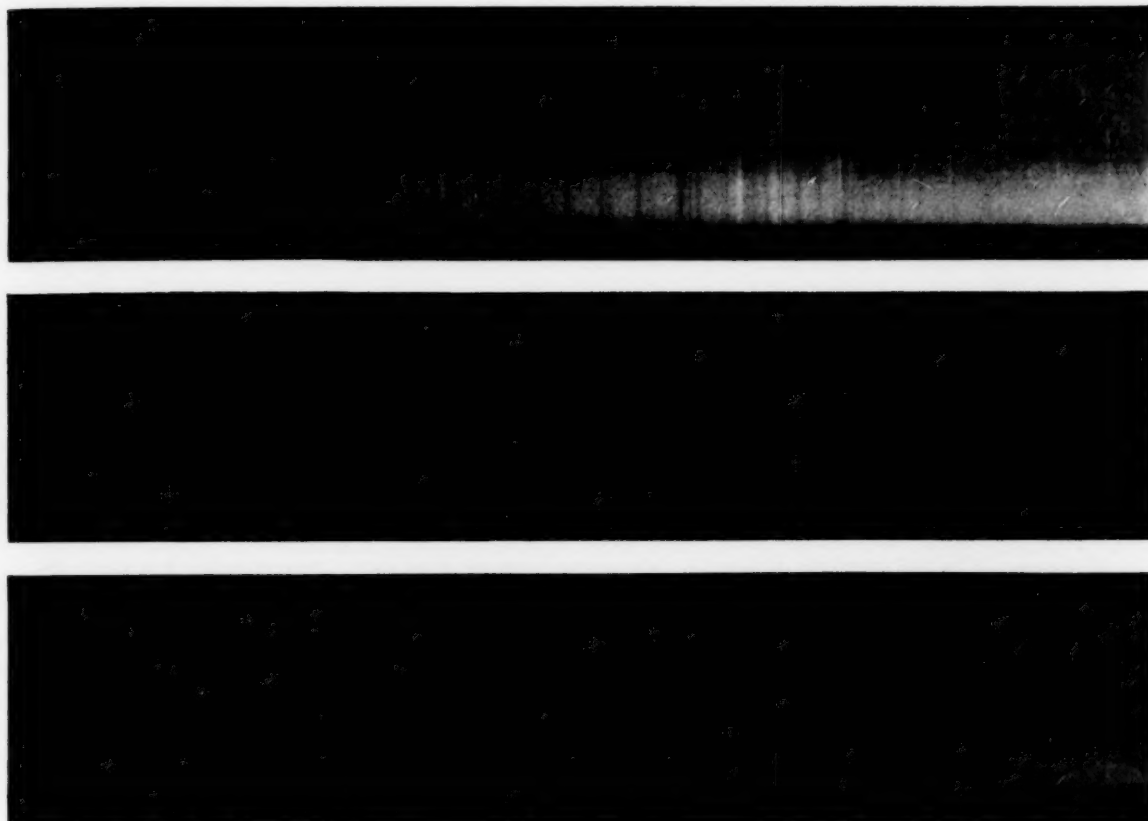


Fig. 5.

Breite des kontinuierlichen Strahlenbündels war beim Durchgang des AlH-Dampfes etwa 35 mm. Es ist zu ersehen, daß die Absorption fast über das ganze Gebiet ausgedehnt ist. Die Intensität der Absorptionslinien ist eher am stärksten an dem oberen und unteren Ende als in der Mitte, was mit der angegebenen zylindrischen Verteilung übereinstimmt. Die Emission ist dagegen auf ein kleines Gebiet in der Mitte des Bogens beschränkt. Die Aufnahmen sind, wie gesagt, bei hohem Drucke gemacht, aber nichts widerspricht der Annahme, daß diese Verteilung auch bei niedrigem Drucke gilt.

Bei einer solchen Verteilung des AlH-Dampfes kann ein statisches Gleichgewicht nicht erhalten werden, sondern die verschiedenen Gase streben danach, sich miteinander zu mischen. Wenn der Gesamtdruck in der

Lichtquelle niedrig ist, wird die innere Reibung des Gases in demselben Verhältnis klein und der AlH-Dampf wird schnell verteilt, wobei ein Teil in das heißere Gebiet des Lichtbogens kommt. Die Anreicherung wird deshalb dort zu groß, weshalb die Reaktion zu einer Dissoziation verlaufen muß. In dem einströmenden Gase sind die Moleküle auf ziemlich energiearme Zustände verteilt. Wenn jetzt die Temperatur gesteigert wird, werden diese Moleküle nach Maxwells Verteilungsgesetz

$$N_j = N_0 (2j + 1) e^{-\frac{E}{kT}} \quad (4)$$

in energiereichere Zustände gehoben. Einige kommen dabei in die instabilen Zustände von  $^1H$ , wo sie zerfallen, während dagegen diejenigen, die zu den stabilen Zuständen gehoben sind, durch Strahlung in einen niedrigen Zustand fallen, um aufs neue aktiviert zu werden. Das emittierte Spektrum muß dann ein Aussehen mit abgebrochenen Serien erhalten.

§ 4. *Die Molekülbildung.* Daß die Bandenserien bei niedrigen Drucken durch Zerfall der Moleküle abgebrochen werden, ist verständlich. Es ist aber schwerer zu erklären, wie dieser Abbruch durch einen gesteigerten Wasserstoffdruck gehoben wird. Vor etwa einem Jahre deuteten Prof. Hulthén und der Verfasser (l. c.) an, daß dann eine erhöhte Neubildung der Moleküle stattfinden kann und daß die Niveaus dadurch besetzt werden können. In Fig. 2 sind einige Niveaus eingezeichnet, die durch Potential-schwellen nach außen hin abgegrenzt sind. Ein Molekül, das sich z. B. im Niveau  $j = 23$  befindet, zerfällt unter Abgabe der Energie  $E^*$ . Dann muß aber auch das Gegenteil möglich sein, d. h. daß zwei Atome die zusammenstoßen und dabei die Potentialkurve für  $j = 23$  verfolgen, die Schwelle von außen nach innen hin durchdringen und folglich zu einem Moleküle vereinigt werden. Wir werden jetzt die Bedingungen hierfür untersuchen. Dasselbe Problem entsteht in der Kernphysik bei Beschießung mit  $\alpha$ -Partikeln und dergleichen und ist von Gamow<sup>1)</sup> behandelt worden. Er findet, daß, wenn die relative Energie des Stoßes mit der des zu bildenden Moleküles übereinstimmt, die Durchdringungswahrscheinlichkeit gleich Eins wird. Es wird jedoch vorausgesetzt, daß nicht nur die Energie  $E^*$ , sondern auch das Moment des Stoßes die richtigen Werte haben. Wenn wir die Berechnung für ein Molekül mit der Rotationsquantenzahl  $j$  ausführen, erhalten wir die Bedingung

$$M = j \cdot \frac{h}{2\pi} = \mu \cdot v_r \cdot p; \quad E = \frac{1}{2} \mu \cdot v_r^2, \quad (5)$$

<sup>1)</sup> G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932.

wo  $\mu$  die relative Masse,  $v_r$  die relative Geschwindigkeit und  $p$  der Radius der Stoßfläche ist. Die effektive Stoßfläche beim Stoße wird also

$$a = 2\pi p \, dp = \frac{h^2 j \, dj}{4\pi \mu E^*}. \quad (6)$$

Hier ist  $d_j$  gleich Eins zu setzen. Bei der Berechnung solcher Stöße innerhalb des Gases haben wir nun zu berücksichtigen, daß nur diejenigen Stöße mitgerechnet werden, bei denen die relative Energie den Betrag  $E^*$  erhält. Diese Berechnung wird ohne Schwierigkeit nach gewöhnlichen gaskinetischen Methoden ausgeführt, weshalb es unnötig sein dürfte, hier darauf einzugehen. Das Ergebnis ist, daß die Stoßzahl  $\gamma_j$  folgenden Wert erhält

$$\gamma_j = \frac{h^2}{(2\pi \mu k T)^{3/2}} \cdot n_1 n_2 \cdot j e^{-\frac{E^*}{kT}} dE^*, \quad (7)$$

wo auch die begrenzte Stoßfläche eingerechnet ist.  $n_1$  und  $n_2$  bezeichnen die Anzahl der betreffenden Atomarten. Der Faktor  $dE^*$  gibt das Energieintervall an, innerhalb welchem der Stoß geschehen muß. Dies muß von derselben Größenordnung sein wie die Schärfe des Rotationsniveaus in dem gebildeten Molekül, die gemäß (1) aus der Linienbreite erhalten wird. Wenn wir jetzt noch berücksichtigen, daß die Durchdringungswahrscheinlichkeit Eins ist, so erhalten wir für die in der Sekunde neugebildete Anzahl Moleküle

$$dN'_j \sim \frac{v \cdot h^3}{(2\pi \mu h T)^{3/2} \cdot 4\pi} n_1 n_2 j e^{-\frac{E^*}{kT}} e^{-\beta_j}. \quad (8)$$

Es muß darauf hingewiesen werden, daß  $E^*$  teils die relative Energie zwischen den freien Atomen bedeutet, teils wenn es sich auf das Molekül bezieht, die Höhe oberhalb der Dissoziationsgrenze. In einem gewissen Kernschwingungszustand ist also die Molekülbildung am kleinsten für die Niveaus, wo  $E^*$  klein ist, denn dort ist  $e^{-\beta_j}$  sehr klein. Für höhere Niveaus wird  $e^{-\beta_j}$  größer, um in dem kontinuierlichen Gebiet Eins zu werden. Das beweist, daß die Neubildung oberhalb des kontinuierlichen Gebietes z. B. durch Dreikörperstoß oder Katalyse stattfindet.

§ 5. *Das Massenwirkungsgesetz.* Gleichzeitig mit der Neubildung zerfällt auch ein Teil des Molekülvorrats im Niveau  $j$ . Wenn die Anzahl der Moleküle des Niveaus  $N_j$  ist, zerfällt eine gewisse Anzahl  $dN_j$

$$dN_j = N_j \cdot v \cdot e^{-\beta_j}.$$

Wenn chemisches Gleichgewicht herrschend ist, muß die Anzahl neugebildeter Moleküle gleich der Anzahl der zerfallender sein. Wir erhalten aus (6) und (7)

$$N_j \sim \frac{h^3}{(2\pi \cdot \mu \cdot k \cdot T)^{3/2} 4\pi} n_1 n_2 j e^{-\frac{E^*}{kT}}. \quad (9)$$



Die Gleichung (8) entspricht dem MWG., gilt dabei aber nur für ein Energieniveau<sup>1)</sup>. Die Anzahl der Moleküle  $N_j$  des unstabilen Niveaus korrespondiert in gewöhnlicher Weise nach Fig. 4 mit den Besetzungszahlen der übrigen Niveaus. Aus (4) und (9) erhalten wir, wenn wir die Aussage über den Faktor  $j$  und die Beziehung  $E - E^* = D$  berücksichtigen, wo  $D$  die Dissoziationsenergie ist,

$$\frac{N_0}{n_1 n_2} \sim \frac{1}{(\pi \mu h T)^{3/2} 4 \pi} \cdot e^{+\frac{D^*}{k T}}; \quad (10)$$

hier erkennen wir ohne Schwierigkeit das MWG.

Mit Hilfe von Formel (8) sollte die Berechnung des chemischen Gleichgewichts durch Summation für alle möglichen Energieniveaus direkt möglich sein. Aber das setzt eine eingehende Kenntnis über das Spektrum der teilnehmenden Moleküle voraus, und dafür dürfte noch in keinem Falle eine genügende Analyse vorhanden sein. Viele interessante Tatsachen könnten mit Hilfe von (8) erörtert werden. Die Absicht der vorliegenden Arbeit ist jedoch eine andere. Einen Umstand wollen wir aber noch besprechen. Bei kürzlich vorgenommenen Untersuchungen über die Spektren von Hydriden und Deutriden ist von mehreren Seiten darauf hingewiesen worden, daß die Spektren der Deutriden immer eine geringere Intensität aufweisen als sie scheinbar dem Prozentsatz des Deuteriums in dem Gasgemisch entspricht. Dies Verhalten scheint um so mehr eigentümlich, weil ja sowohl die Hydride wie auch die Deutride dieselben chemischen Eigenschaften haben sollten. Nach Gleichung (10) übt jedoch die reduzierte Masse einen Einfluß auf die Reaktion zum Vorteil des Hydrids aus.

§ 6. *Die Erklärung des Druckeffektes.* In dem hier besprochenen Lichtbogen hat der Wasserstoff eine zweifache Einwirkung. Die innere Reibung wird nämlich größer bei gesteigertem Gasdruck, und dies bringt es mit sich, daß der AlH-Dampf nicht so schnell in die heißen Teile des Bogens hineingeführt wird. Weiter wird die Stoßzahl des Dampfes gesteigert, was für diesen Fall näher von Stenvinkel<sup>2)</sup> besprochen ist, so daß ein Ausgleich in der Richtung gegen den von dem MWG. verlangten Wert schneller erhalten wird. Die Dissoziation geschieht also mehr kontinuierlich in dem Gasstrom, weshalb der Unterschied zwischen dem wirklichen und dem erlaubten AlH-Druck nicht ebenso groß wird wie bei niedrigem Drucke. Die nach Formel (6) stattfindende Molekülbildung reicht deshalb aus, um die zerfallenden Moleküle wenigstens teilweise zu ersetzen.

<sup>1)</sup> Wie mir Herr G. Müller freundlichst mitgeteilt hat, ergibt eine einfache thermodynamische Betrachtung ein Resultat, das sich von dieser Formel nur um einen Faktor  $4\pi$  unterscheidet, wobei gleichzeitig  $j$  durch  $j + 1/2$  zu ersetzen ist. — <sup>2)</sup> G. Stenvinkel, ZS. f. Phys. **62**, 201, 1930.

Ein Versuch, diesen Gedankengang zu veranschaulichen, ist in Fig. 6 gemacht, wobei  $1/2, v = 0$  dem schematischen Beispiel zugrunde liegt. Als Abszisse wird die Rotationsenergie verwendet und als Ordinate die Prozentzahl Moleküle in einer logarithmischen Skale. Wenn diesem Elektronenzustand von einem anderen Elektronenzustand Moleküle zugeführt werden, so werden die stabilen Niveaus  $j = 0 - 14$  nach einem kleinen Zeitmoment eine der Zufuhr entsprechende Anzahl Moleküle aufzeigen. In den instabilen Zuständen ist dagegen die Anzahl, der kürzeren Lebensdauer entsprechend, gesunken. In Fig. 6 sind die ausgezogenen Linien, welche die Anzahl der Moleküle angeben, aus der Lebensdauer berechnet. Bei spektroskopischer Beobachtung der Emission dieser Niveaus wird bei normaler Expositionszeit genügend gute Intensität von sämtlichen stabilen Niveaus und außerdem von  $J = 15, 16$  und  $17$  erhalten, wenn auch mit abnehmender Intensität für die letztgenannten. In Niveaus mit höheren Zahlen ist die Anzahl der Moleküle nicht genügend groß, um eine Schwärzung der Platten zu erhalten. Diese Schwärzungsgrenze ist in Fig. 6 angezeigt. Diese Intensitätsverteilung wird also für den Fall erhalten, daß keine Neubildung der Moleküle stattfindet. Die Abkürzung der Ordinate für die instabilen Niveaus gibt an, wieviele Moleküle zerfallen sind. Wenn jetzt nach Formel (8) der Wasserstoffdruck und die übrigen Verhältnisse z. B. 99% Wiedervereinigung erlauben, wird die Anzahl der Moleküle in diesen Niveaus wie es die Figur angibt. In diesem Falle werden eine große Anzahl Niveaus oberhalb der beobachtbaren Grenze liegen. 99,9% Wiedervereinigung scheint einem Wasserstoffdruck von  $1/2$  Atm. zu entsprechen, wie beim groben Vergleich mit den von Bengtsson und Verfasser veröffentlichten Photogrammen erhalten wird.

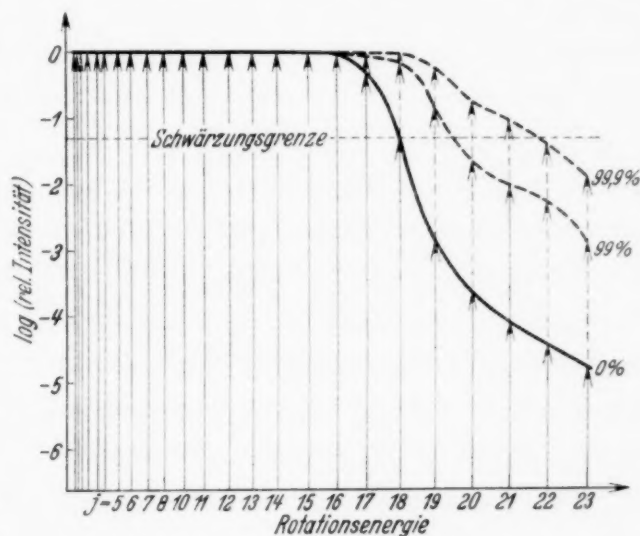


Fig. 6.

Die obige Darstellung macht zwar den Verlauf verständlich, aber die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist nur eine qualitative. Eine quantitative Prüfung dieser Verhältnisse ist ein sehr heikles Problem, weil die hier vorhandenen Fälle kein Gleichgewicht aufzeigen.

Zwar könnten Intensitätsmessungen veröffentlicht werden, aber damit diese einen Beweiswert haben könnten, muß zuerst die Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb der Bandenserien ermittelt werden, eine Arbeit, die nicht ohne weiteres gemacht werden kann. Außerdem kann man in einem Lichtbogen niemals Emission von einem Gebiet mit bestimmter Temperatur erhalten. Es schien deshalb besser, sich nicht auf diese nicht einwandfreien Messungen zu stützen.

Es ist also jetzt klar, daß von jeder Lichtquelle, wo chemisches Gleichgewicht herrscht, Bandenspektren mit normaler Intensitätsverteilung emittiert werden. Durch eine Arbeit von Wurm<sup>1)</sup> wird bestätigt, daß es nicht der Wasserstoff ist, der für den Serienabbruch bei AlH entscheidend ist. Wurm hat Emissionsaufnahmen dieser Banden in einem Kohlerohrfen gemacht und der Gasdruck konnte dabei bis auf 1 mm Hg gesenkt werden, ohne daß Abbruch entstand. Erst bei noch niedrigeren Drucken rissen die Serien ab, aber dann konnte auch ernstlich die Frage aufgeworfen werden, ob überhaupt Gleichgewicht herrschte.

§ 7. *Dissoziation oder Prädissoziation.* Aus dem früher Gesagten geht hervor, daß der „Zerfall durch Rotation“ der normale Weg für die Dissoziation der Moleküle sein dürfte. Die hierfür erforderlichen Potential-schwellen müssen für jeden Rotationszustand ausgebildet sein, und es ist dann eine andere Frage, ob dies spektroskopisch beobachtbar ist oder nicht.

Ein Fall, in dem die Bezeichnung Prädissoziation berechtigt ist, scheint CaH aufzuzeigen. Der Zerfall wird dort durch ein das in Frage stehende Niveau schneidendes Elektronenniveau ermöglicht. Der auch bei CaH beobachtete Druckeffekt wird ganz analog dem bis AlH erklärt.

Auch für N<sub>2</sub> sind Beobachtungen gemacht, daß eine Drucksteigerung gewisse, sonst verschwundene Serien wieder entstehen läßt. Ohne die umfangreiche Literatur in diesem Gebiet vollständig zu kennen, wagt doch der Verfasser seine Ansicht dahin auszusprechen, daß das Nachleuchten des Stickstoffes wenigstens zu einem großen Teil auf Wiedervereinigung beruht, welche die am stärksten emittierenden Niveaus bereichert, denn diese Niveaus entsprechen Energiewerten von der Größe der Dissoziationsgrenzen.

Zum Schluß möchte ich sowohl dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. Hulthén, als auch Herrn Professor O. Klein für viele wertvolle Ratschläge und förderndes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, September 1934.

<sup>1)</sup> K. Wurm, ZS. f. Phys. **76**, 309, 1932.



## Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. II.

Von **Sven Werner**<sup>1)</sup> in Kopenhagen.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1934.)

Diese Arbeit bringt die Fortsetzung und Ergänzung der Untersuchungen, über die in einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> berichtet wurde. Die Anschauungen über den Mechanismus der Stromstöße im Zählrohr werden vertieft und allgemeine Schlüsse über die Entladungsform in der Nähe der Anfangsspannung werden gezogen. 1. Druckabhängigkeit der Koronaentladung. 2. Berechnung der Druckabhängigkeit. 3. Beschaffenheit der Kathodenoberfläche. 4. Lebensdauer der Entladungen. 5. Das Abreißen der Stromstöße (Entladungen). 6. Berechnung der Abreißwahrscheinlichkeit. 7. Der Einfluß verschiedener Füllgase. 8. Theoretische Überlegungen. 9. Technische Einzelheiten. 10. Zusammenfassung.

1. Bei kleinen Stromstärken hat die Charakteristik der Koronaentladung im Wasserstoff einen geradlinigen Verlauf, vgl. I, und wird durch die Gleichung

$$V - V_{AS} = i \cdot K \quad (1)$$

dargestellt.  $V$  ist die Spannung am Rohr,  $V_{AS}$  die Anfangsspannung,  $i$  die Stromstärke, und  $K$  eine Konstante, die dem Widerstand des Rohres entspricht. Es ist hier und im folgenden von Vorteil, statt der Spannung  $V$  die „Überspannung“:  $V' = V - V_{AS}$ , einzuführen. Wenn die Spannungen als Überspannungen angegeben werden, sind sie durch Striche gekennzeichnet (wie  $V'$  usw.).  $V' = 0$  entspricht also der Anfangsspannung und Gleichung (1) wird dann  $V' = i \cdot K$ .

Die experimentellen Bestimmungen der Charakteristiken bei veränderlichem Druck geben die Kurven, die in Fig. 1 wiedergegeben sind. In dieser Figur sind die Überspannung  $V'$  als Abszisse und die Stromstärke  $i$  als Ordinate aufgetragen. Der „Widerstand“  $K$  des Rohres ist der Neigung der Kurve gegen die Ordinatenachse direkt proportional. Aus den stark ausgezogenen Kurven sieht man, daß  $K$  mit fallendem Druck kleiner wird, und daß bei etwa 2 bis 3 mm Hg  $K = 0$  ist. Bei noch kleineren Drucken werden, wie die gestrichelten Kurven andeuten, negative Werte von  $K$  beobachtet. Bei diesen kleinen Drucken kommen auch Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der Charakteristiken vor. Die visuelle Beobachtung der Entladung läßt aber erkennen, daß die Entladungen, die den gestrichelten Kurven entsprechen, ganz oder teilweise außerhalb des Rohres stattfinden.

<sup>1)</sup> Rockefeller Foundation Fellow. — <sup>2)</sup> Sven Werner, ZS. f. Phys. **90**, 384, 1934. Im folgenden als I zitiert.

Fig. 2 zeigt schematisch das Leuchten der Entladung (schraffiert): 1. wenn die Entladung normal brennt ( $p > 5 \text{ mm Hg}$ ), 2. wenn sie außerhalb des Rohres brennt ( $p < 1 \text{ mm}$ ) und 3. bei einem Druck ( $p = 3 \text{ mm}$ ), wo

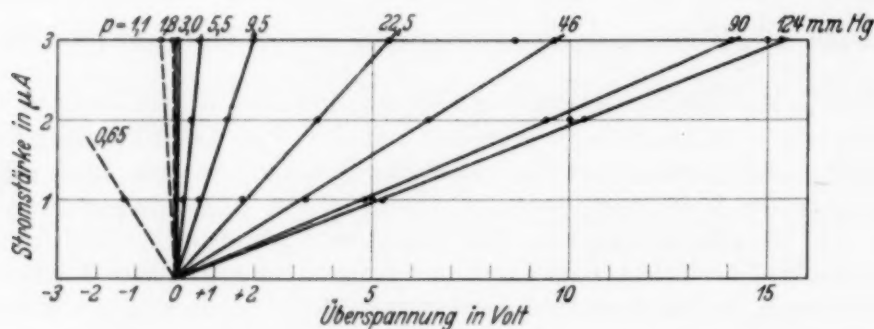


Fig. 1.

die Entladung noch größtenteils im Rohre selbst brennt, aber doch eine Ausbreitung längs des Drahtes zeigt. In der Tabelle 1 sind bei den verschiedenen Drucken die gemessenen Werte von  $K$  und die zugehörigen Anfangsspannungen  $V_{AS}$  gegeben.

Tabelle 1.

Druck $p$ mm Hg	„Widerstand“ $K$ Megohm	Anfangs- spannung $V_{AS}$ Volt	Druck $p$ mm Hg	„Widerstand“ $K$ Megohm	Anfangs- spannung $V_{AS}$ Volt
124	5,24	968	5,5	0,20	370
90	4,7	835	3,0	0,02	351
46	3,2	647	1,8	— 0,02	350
22,5	1,8	511	1,1	(— 0,13)	361
9,5	0,65	417	0,65	(— 1,3)	407

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß die negativen Werte von  $K$  gerade von den Druckwerten ab vorkommen, wo die Anfangsspannung ihr

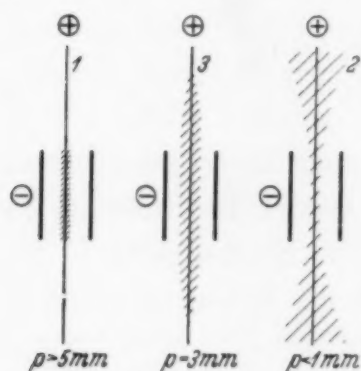


Fig. 2.

Minimum hat. Diese Beobachtung stimmt mit den Überlegungen in I, 12 überein. Die Zone, die dort zur Erklärung der Druckabhängigkeit der Anfangsspannung eingeführt wurde, ist für den Aufbau der Entladung notwendig, und wenn die Zone größer wird als der Radius des Rohres, kann die Entladung sich normalerweise innerhalb des Rohres nicht aufbauen, und die Entladung breitet sich deshalb außerhalb des Rohres aus. Bei  $p \sim 5 \text{ mm Hg}$  ist der Radius

des Rohres gleich dem Zonenradius, und in Übereinstimmung mit den Beobachtungen muß man erwarten, daß die anomalen Verhältnisse (Ausbreitung der Entladung,  $K < 0$  und Minimum von  $V_{AS}$ ) unterhalb  $p = 5$  mm Hg eintreten.

Auch der Übergang der Koronaentladung in die Glimmentladung ist vom Druck abhängig. Bei fallendem Druck wird die maximale Stromstärke der Koronaentladung kleiner. Während bei einem Druck von  $p = 60$  mm Hg die maximale Stromstärke  $i_{\max} = 700 \mu\text{A}$  ist, wird die Glimmentladung bei  $p = 1,5$  mm Hg schon bei  $i_{\max} = 5 \mu\text{A}$  gezündet. Die Glimmentladung brennt teilweise innerhalb und teilweise außerhalb des Rohres.

Die obigen Bestimmungen der minimalen Stromstärke  $i_{\min}$  sind, wie in I erwähnt, durch Messung des Spannungsabfalles über einen Widerstand gemacht und werden durch Bestimmungen mit Hilfe einer Kompensationschaltung bestätigt, bei der die Stromstärke durch das Zählrohr von der bekannten Stromstärke eines geeichten Ventilrohrs kompensiert wird.

2. Der geradlinige Verlauf der Koronacharakteristik wurde in I, 13 dadurch erklärt, daß die Stromstärke durch eine der Stromstärke proportionale Raumladung begrenzt wird. Diese Raumladung verändert die Feldstärke und vermindert dadurch die ursprüngliche Zonenspannung. Durch die Forderung, daß die Zonenspannung im veränderten Felde gleich dem konstanten Wert  $U$  sein soll, wurde eine Formel der Koronacharakteristik abgeleitet [Formel (3) in I, 13]. Diese Formel hat aber nur begrenzte Gültigkeit wegen der Vernachlässigung einiger Glieder; bei kleinen Drucken jedoch werden diese von ausschlaggebender Bedeutung.

Aus I, 13 entnehmen wir die Formel für die Spannung  $V_r$  im Punkt  $P$  im Abstand  $r$  von der Achse des Rohres:

$$V_r = V \frac{\ln r - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} - \pi q' (r_a^2 - r_i^2) \frac{\ln r - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} + \pi q' (r^2 - r_i^2).$$

$V$  ist die Spannung am Rohr,  $r_a$  und  $r_i$  die Radien des Rohres bzw. des Drahtes.  $q'$  ist die Dichte der positiven Raumladung, die im Gas gleichmäßig verteilt ist. Das erste Glied dieser Formel stellt die Spannung im raumladungsfreien Rohr dar. Durch die positive Raumladung wird die negative Ladung am Zylinder teilweise abgeschirmt, und die Ladung am Draht wird kleiner. Das zweite Glied entspricht dieser Abschirmung. Die Raumladung bewirkt ferner, daß die Feldstärke mit dem Abstand von der Achse langsamer abfällt als im raumladungsfreien Rohr. Die dadurch bewirkte Vergrößerung der Spannung  $V_r$  ist durch das dritte Glied gegeben. Die Forderung, daß in einer Zone von konstanter Länge ( $= n$  freien Elek-



tronenweglängen) ein konstanter Spannungsabfall ( $= U$  Volt) sein soll, ergibt die folgende Formel, wenn in der obigen Formel  $V_r = U$  und  $r = r_z = kn/p + r_i$  eingesetzt wird.  $r_z$  ist der Zonenradius,  $k$  die freie Elektronenweglänge beim Druck 1 und  $p$  der Druck, vgl. I, 12 und 13:

$$U = (V - \pi q' (r_a^2 - r_i^2)) \frac{\ln r_z - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} + \pi q' (r_z^2 - r_i^2).$$

Nach einer einfachen Rechnung und Einführung der Anfangsspannung  $V_{AS}$  [Gleichung (1) in I, 12] bekommt man:

$$V - V_{AS} = \pi q' \left( (r_a^2 - r_i^2) - (r_z^2 - r_i^2) \frac{\ln r_a - \ln r_i}{\ln r_z - \ln r_i} \right). \quad (2)$$

Die Dichte  $q'$  der Raumladung muß der Geschwindigkeit der positiven Ionen umgekehrt proportional sein, denn der größte Teil der positiven Ionen wird dicht vor der Drahtanode gebildet, und im elektrischen Felde werden die Ionen nach der Kathode hinübergezogen. Die Geschwindigkeit ist der Feldstärke, und damit der Spannung  $V$  am Rohr, direkt und dem Gasdruck  $p$  umgekehrt proportional. Da ferner die Raumladung als proportional der Stromstärke  $i$  angenommen werden kann, läßt sich in der Formel (2) statt  $q'$

$$q' = c' \frac{pi}{V}$$

einführen, wo  $c'$  eine Konstante ist. Man bekommt dann eine Gleichung von der Form

$$V - V_{AS} = i \cdot K,$$

wenn

$$K = \frac{\pi c' p}{V} \left( (r_a^2 - r_i^2) - (r_z^2 - r_i^2) \frac{\ln r_a - \ln r_i}{\ln r_z - \ln r_i} \right). \quad (3)$$

In Gleichung (3) können wir  $V$  durch  $V_{AS}$  ersetzen, weil wir nur den Teil der Koronacharakteristik in der Nähe der Anfangsspannung betrachten. Mit Hilfe der Gleichung der Anfangsspannung, (1) in I, 12, wird

$$K = \frac{\pi c' p}{U} \left( (r_a^2 - r_i^2) \frac{\ln r_z - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} - (r_z^2 - r_i^2) \right). \quad (4)$$

Diese Gleichung gibt den „Widerstand“  $K$  als Funktion des Druckes  $p$ .  $U$ ,  $c'$ ,  $r_a$  und  $r_i$  sind Konstante, und der Zonenradius  $r_z$  ist  $r_z = kn/p + r_i$ , wo  $k$  und  $n$  Konstante sind.

Aus (4) folgt, daß, wenn die beiden Glieder in der Klammer gleich groß werden,  $K = 0$  wird. Dies wird der Fall sein, wenn  $r_z = r_a$ , d. h. wenn der Zonenradius gleich dem Radius des Zylinders wird. Physikalisch ist

dieses Resultat zu verstehen, denn wenn die Zone das ganze Rohr ausfüllt, wird die Zonenspannung gleich der Spannung am Rohr, und selbst große Raumladungen vermögen nicht die Zonenspannung zu vermindern und dadurch die Stromstärke zu begrenzen. Je kleiner der Zonenradius ist im Vergleich mit dem Radius des Zylinders, desto größer ist der Einfluß der Raumladungen, und schon bei kleinen Stromstärken wird der Strom begrenzt.

In Fig. 3 sind die aus (4) berechnete Kurve von  $K$  und die experimentellen Werte verglichen. Die Konstante  $c'$  ist aus der Messung bei  $p = 90$  mm bestimmt. Die Übereinstimmung ist befriedigend, besonders wenn man bedenkt, daß die Beschreibung der Verhältnisse in der Entladung mit Hilfe einer Zone nur ein grobes Bild der Vorgänge sein kann. Aus der Konstanten  $c'$  läßt sich die Raumladung bestimmen, und man findet, daß die gesamte Raumladung im Rohr bei den Versuchsbedingungen, z. B. bei  $i = 1 \mu\text{A}$ , immer sehr klein ( $< 1\%$ ) ist im Vergleich mit den statischen Ladungen an den Elektroden.

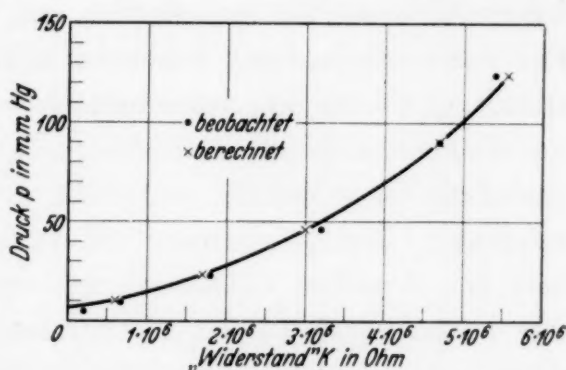


Fig. 3.

3. Die bisher erwähnten Zählrohre waren alle mit einer Kathode aus reinem Kupfer oder unreinem Kupfer ausgestattet. Solche Oberflächen sind im allgemeinen nur gegen kurzwelliges Licht empfindlich, d. h. bei  $\lambda$  kleiner als etwa 4000 Å. Durch Behandlung der Kathodenoberfläche kann man diese wie bei

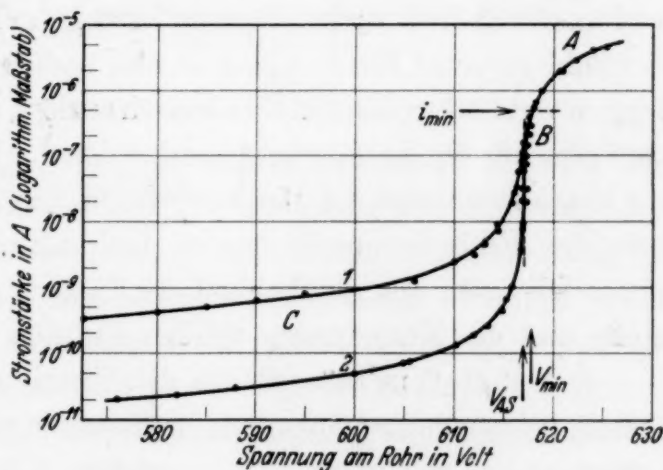


Fig. 4.

Photozellen auch gegen langwelliges Licht empfindlich machen. Es stellt sich dabei eine prinzipielle Schwierigkeit ein, weil man, um eine Photoempfindlichkeit bei langen Wellen zu erlangen, Metalle mit einer kleinen Austrittsarbeit verwenden muß, und damit ist eine große Thermionenemission verbunden. Zählrohre, deren Kathoden, z. B. durch Natrium- oder Bariumschichten, für langwelliges Licht empfindlich gemacht sind, zeigen einen besonders großen Dunkeleffekt, welcher der thermischen Elektroden-

emission zugeschrieben werden muß. In Zählschaltung zeigen solche hochempfindlichen Zählrohre im Dunkeln eine große Zahl von Stromstößen pro Sekunde, während schon bei schwacher Lichteinstrahlung keine Stromstöße mehr beobachtet werden. Das Rohr zählt nur im Dunkeln und nicht unter Einstrahlung. Die Charakteristik eines Natriumzählrohrs wurde aufgenommen und ist in Fig. 4 wiedergegeben. Diese Charakteristik ist von genau demselben Typus wie die der Kupferzählrohre, vgl. I, 8. Die Charakteristik zerfällt auch hier in drei Teile: A. die Koronaentladung, B. die lichtstabilisierte Koronaentladung und C. den gasverstärkten Photostrom. Die untere Grenze der Koronaentladung ist durch die minimale Stromstärke  $i_{\min}$  ( $= 0,5 \mu\text{A}$ ) bestimmt, unterhalb dieser ist als Dauerentladung nur die lichtstabilisierte Entladung möglich. Die Charakteristik der Koronaentladung ist geradlinig und trifft die Abszissenachse bei der Anfangsspannung. Der „Widerstand“  $K$  ist  $2 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$ , d. h. sowohl  $i_{\min}$  wie  $K$  sind von derselben Größenordnung wie beim Kupferzählrohr. Unterhalb der Anfangsspannung ist die Stromstärke der eingestrahnten Intensität direkt proportional, aber wegen der großen Photoempfindlichkeit ist die Stromstärke in diesem Gebiet schon bei kleinen Lichtintensitäten sehr groß. Die zwei Kurven 1 und 2 sind mit eingestrahnten Lichtintensitäten, die sich ungefähr wie 17 : 1 verhielten, aufgenommen. Die gemessenen Stromstärken verhalten sich in Übereinstimmung hiermit im Mittel wie 18 : 1. Das Fehlen des Zählens unter Einstrahlung ist also dadurch verursacht, daß die Strahlung so viel Elektronen photoelektrisch auslöst, daß schon kleine Intensitäten genügen, um die Entladung zu stabilisieren. Prinzipiell sind die Vorgänge im Natriumzählrohr die gleichen wie im Kupferzählrohr. Die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche im Lichtzählrohr bestimmt also nur die photoelektrische Empfindlichkeit des Zählers; der Mechanismus der Stromstöße und die Entladungen werden dadurch nicht wesentlich beeinflusst.

4. Von großem Interesse für die Theorie der Entladungen ist die Entladung bei konstanter Spannung im Spannungsgebiet zwischen der Anfangsspannung und der minimalen Spannung, d. h. im instabilen Gebiet. Um diese Entladung einfach zu beschreiben, wird der Begriff der „Lebensdauer der Entladung“ eingeführt. Wenn bei konstanter Spannung die Entladung nach einer Zeitdauer  $t$  von selbst abreißt, so wird diese Zeit als die Lebensdauer der Entladung definiert, vgl. I, 14. Der Mittelwert von  $t$  soll als „die mittlere Lebensdauer“  $t_m$  bezeichnet werden. Am einfachsten kann  $t_m$  durch Messung der mittleren Elektrizitätsmenge pro Entladung (Stromstoß) bestimmt werden. Aus der Charakteristik ist die einer bestimmten Spannung zugehörige Stromstärke bekannt, und das Verhältnis zwischen



Elektrizitätsmenge und Stromstärke ist dann die Lebensdauer  $t_m$ . Bei dieser Bestimmung der Lebensdauer ist natürlich die Annahme gemacht, daß die Stromstärke während der ganzen Entladung konstant ist. Ob diese Annahme bei sehr kurzdauernden Entladungen erfüllt ist, ist eine Frage, die vorläufig offenbleiben muß. Direkte Beobachtungen mit dem Elektrometer lassen sofort erkennen, daß zwischen der Anfangsspannung  $V_{AS}$  und der minimalen Spannung  $V_{min}$  die Lebensdauer  $t_m$  anwächst.

Zwei Methoden fanden Verwendung zur Bestimmung von  $t_m$ . Die erste Methode, die „Aufladungsmethode“, ist mittels der Schaltung Fig. 5 gemacht. Die Hochspannungsquelle HS lädt den Zylinder Z des Zählrohrs negativ auf. Durch die Stromstöße im Zählrohr lädt sich der Draht D und

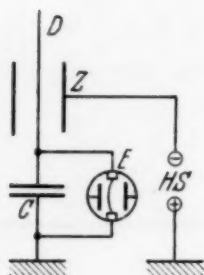


Fig. 5.

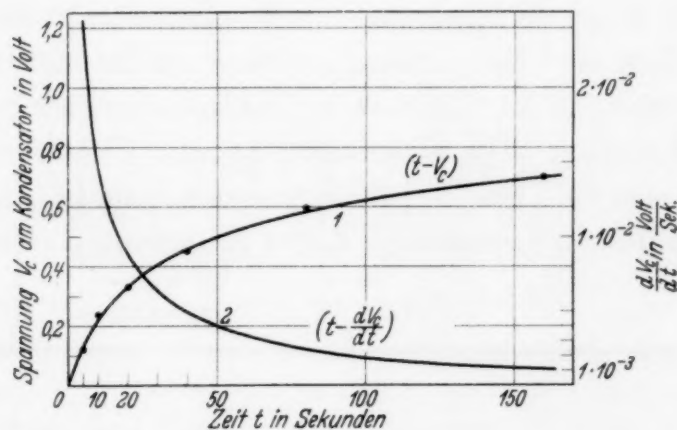


Fig. 6.

der Kondensator  $C$  auf. Mit dem geeichten Elektrometer  $E$  wird die Spannung des Kondensators gemessen. Die Spannung von HS wird sehr konstant gehalten und genau gemessen. Bei bekannter Einstrahlung in das Zählrohr (d. h. Zahl  $n$  der Entladungen pro Sekunde bekannt) kann man aus dem Zeitverlauf der Aufladung des Kondensators die Elektrizitätsmenge pro Entladung bestimmen. In Fig. 6 ist eine solche Aufladungskurve (1) wiedergegeben;  $t$  ist die Zeit und  $V_c$  die Spannung am Kondensator  $C$ . Aus der Neigung  $dV_c/dt$  dieser Kurve [wiedergegeben als Kurve (2) in Fig. 6] und der Größe  $C$  der Kapazität vom System: Kondensator–Draht–Elektrometer bestimmt man die mittlere Stromstärke  $i$  durch das Rohr, indem für  $i = C \frac{dV_c}{dt}$  gesetzt wird. Aus  $i$  und der Zahl  $n$  wird dann die Elektrizitätsmenge pro Entladung bei der Spannung  $V_c$  berechnet. Die genaue Bestimmung der Spannung macht einige Schwierigkeiten, weil die Spannung genau bekannt sein muß. Man braucht aber nicht die Spannung  $V$  am Rohr, sondern nur die Überspannung  $V' = V - V_{AS}$  genau zu kennen.

Eine besondere Messung der geradlinigen Koronacharakteristik ermöglicht die Differenz  $V_{\text{HS}} - V_{\text{AS}}$  auf 0,2 Volt genau zu messen, wo  $V_{\text{HS}}$  die Spannung von HS ist. Ferner ist  $V = V_{\text{HS}} - V_{\text{C}}$ . Die Überspannung  $V'$  am Rohr wird dann

$$V' = V_{\text{HS}} - V_{\text{C}} - V_{\text{AS}} \quad \text{oder} \quad V' = (V_{\text{HS}} - V_{\text{AS}}) - V_{\text{C}},$$

und die letzte Gleichung enthält nur genau meßbare Größen. Weil die Stromstärke der Koronaentladung  $i_{\text{Ch}}$  der Spannung  $V'$  proportional ist, kann man die jedem Wert von  $V_{\text{C}}$  entsprechende Stromstärke  $i_{\text{Ch}}$  aus der Charakteristik ablesen. Im Beispiel Fig. 6 waren die Werte  $(V_{\text{HS}} - V_{\text{AS}}) = 1,2$  Volt;  $C = 100$  cm und  $n = 0,7$ . In Tabelle 2 sind die Resultate der Berechnungen gegeben: in der ersten Kolonne die Zeit  $t$ , in der zweiten Kolonne die Spannung am Kondensator, in der dritten die Spannung am Rohr als Überspannung gerechnet, in der vierten die mittlere Stromstärke. Aus  $i$  und der Zahl  $n$  ist die Elektrizitätsmenge  $q$  pro Entladung in Kolonne 5 berechnet. Die Stromstärke  $i_{\text{Ch}}$ , die  $V'$  entspricht, ist in Kolonne 6 eingetragen. Das Verhältnis zwischen  $q$  und  $i_{\text{Ch}}$  ist die Zeit, die wir mit der mittleren Lebensdauer  $t_m$  der Entladungen identifizieren.

Tabelle 2.

$t$ sec	$V_{\text{C}}$ Volt	$V'$ Volt	$i$ 10 <sup>-12</sup> Amp.	$q$ 10 <sup>-12</sup> Coul.	$i_{\text{Ch}}$ 10 <sup>-6</sup> Amp.	$t_m$ 10 <sup>-6</sup> sec
5	0,12	1,1	2,7	3,9	0,25	16
10	0,22	1,0	1,7	2,4	0,23	11
20	0,33	0,9	1,0	1,4	0,20	7,2
40	0,45	0,75	0,55	0,79	0,17	4,5
80	0,60	0,6	0,28	0,40	0,14	2,9
160	0,70	0,5	0,12	0,17	0,12	1,5

Wie aus der Darstellung in Fig. 7 hervorgeht, zeigt die Lebensdauer  $t_m$  eine exponentielle Abhängigkeit von der Spannung  $V'$ . Die Anfangsspannung ist bei  $V' = 0$ , und durch Extrapolation der geradlinigen Kurve findet man also bei der Anfangsspannung eine Lebensdauer von  $t_m = 2,5 \cdot 10^{-7}$  sec.

Die Aufladungsmethode erlaubt die Bestimmung von kleinen Lebensdauern. Die zweite Methode, die Kompensationsmethode, ist aber über einen größeren Bereich zu verwenden und von größerer Genauigkeit. In dieser Schaltung, vgl. Fig. 8, ist der positive Pol der Hochspannungsquelle mit dem Draht  $D$  verbunden. Der negative Pol ist geerdet. Der Zylinder  $Z$  des Zählrohres ist mit der Anode des Elektronenrohres  $A$  verbunden. Der Heizstrom dieses Rohres kann in bekannter Weise reguliert werden. Die

Batterie  $B$  (etwa 30 Volt) sorgt dafür, daß man nur mit Sättigungsströmen im Rohr  $A$  arbeitet. Der Sättigungsstrom von  $A$  als Funktion der Heizspannung ist durch Eichung bekannt. Die Spannung von  $Z$  gegen Erde wird mit dem Elektrometer  $E$  gemessen.  $C$  ist ein Hilfskondensator, womit die Kapazität des Systems: Elektrometer—Zylinder beliebig verändert werden kann (bis  $10^5$  cm). Wenn das Zählrohr belichtet wird, laden sich der Zylinder und das Elektrometer positiv auf. Diese Aufladung wird mit Hilfe des Elektronenstroms durch  $A$  kompensiert. Weil die positive Aufladung von  $E$  stoßweise und die Kompensation der Aufladung gleichmäßig erfolgen, wird keine konstante Spannung an  $E$  beobachtet, sondern eine schwankende Spannung, die bei genügender Größe von  $C$  sich aber innerhalb gewisser

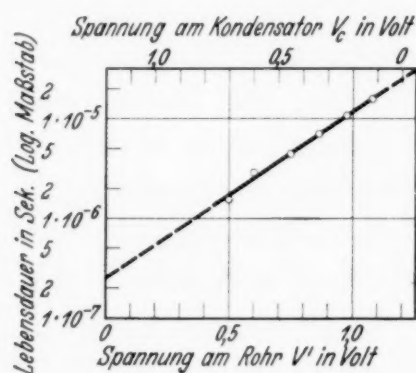


Fig. 7.

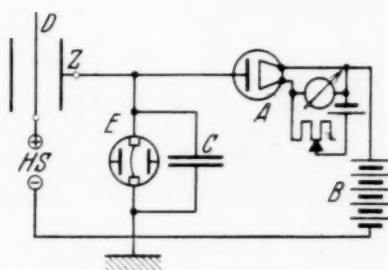


Fig. 8.

Grenzen (etwa 0,2 Volt) halten läßt. Wie schon in 1. erwähnt wurde, kann man mit dieser Schaltung die minimale Stromstärke bestimmen, und zwar mit großer Genauigkeit, weil Unterbrechungen des Stromes sich als starke Schwankungen am Elektrometer sofort bemerkbar machen. Übrigens ist diese Schaltung für viele Zwecke sehr bequem und läßt sich, wie bekannt, oft mit Vorteil statt der gewöhnlichen Zählrohrschaltung mit Widerstand verwenden.

Als Beispiel einer Messung mit dieser Schaltung soll eine Messung an einem Zählrohr mit Kupferkathode im Wasserstoff ( $p = 80$  mm Hg) angegeben werden. Die Anfangsspannung betrug 785 Volt, die minimale Stromstärke  $i_{\min} = 1,2 \mu\text{A}$ . Der Widerstand  $K$  war  $4,5 \cdot 10^6$  Ohm. Bei konstanter Einstrahlung stellt sich am Elektrometer  $E$  eine Spannung ein, die durch den Elektrizitätstransport im Zählrohr und die Stromstärke im Elektronenrohr  $A$  bestimmt ist. Aus dieser Spannung ergibt sich die Spannung  $V'$  am Rohr. Wie bei der ersten Methode kann man dann die Elektrizitätsmenge pro Entladung berechnen und weiter mit Hilfe der Charakteristik  $t_m$  bestimmen. In Fig. 9 sind die Werte der Lebensdauer  $t_m$  als Funktion der Überspannung  $V'$  aufgetragen. Die mit  $\square$  bezeichneten



Punkte sind nach der Kompensationsmethode gefunden; die mit  $\times$  bezeichneten Punkte sind nach der Aufladungsmethode gemessen.

Es zeigt sich, daß sich die Lebensdauer über ein Gebiet von  $10^{-6}$  bis  $10^{-2}$  sec exponentiell mit der Spannung  $V'$  verändert. Die Messungen nach beiden Methoden stimmen genau überein. Die Spannungsabhängigkeit ist durch die folgende Formel dargestellt:

$$t_m = t_0 \cdot e^{\alpha V'}, \text{ wo } t_0 = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ sec und } \alpha = 2,53. \quad (5)$$

Wie schon erwähnt, wird die Lebensdauer bei der Anfangsspannung  $2,5 \cdot 10^{-7}$  sec. Diese kleine Lebensdauer ist in Übereinstimmung mit den

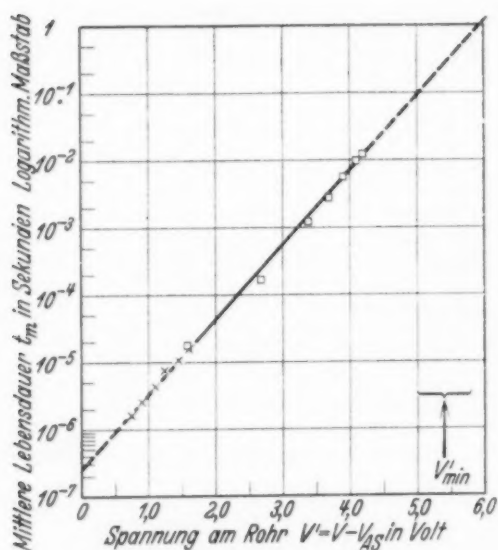


Fig. 9.

von P. O. Pedersen, Rogowski u. a. gemessenen Durchschlagszeiten und auch von derselben Größenordnung wie die Zeit, die ein Elektron braucht, um die Strecke von der Kathode bis zur Anode zurückzulegen. Bei der minimalen Spannung, die in Fig. 9 gleich  $5,4 \pm 0,4$  Volt ist, wird die mittlere Lebensdauer 0,1 bis 1 sec. Die Bedeutung der minimalen Spannung wird nach diesem Resultate klar. Die einzelnen Entladungen haben bei dieser Spannung eine sehr große Lebensdauer erreicht, und da

bei großen Elektrizitätsmengen im Rohr auch das Phänomen der Eigen-erregung hinzukommt, versteht man, daß man schon von einer Lebensdauer von 0,1 bis 1 sec ab eine Dauerentladung erwarten kann.

5. Die Erklärung des Mechanismus der Stromstöße im Zählrohr wurde in I, 10 gegeben. Die „A-Stöße“ werden bei Spannungen oberhalb  $V_{\min}$ , die „B-Stöße“ unterhalb  $V_{\min}$  eingeleitet. Die beiden Arten von Stößen reißen zwischen  $V_{\min}$  und  $V_{AS}$  ab. In der vorläufigen Darstellung war als untere Spannungsgrenze der A-Stöße  $V_{\min}$  angegeben. Nach den Messungen der mittleren Lebensdauer läßt sich dieses Bild weiter verfeinern.

Die Wahrscheinlichkeit des Abreißen einer bei konstanter Spannung brennenden Entladung ist oberhalb  $V_{\min}$  sehr klein, und unterhalb  $V_{\min}$  wächst sie mit abnehmender Spannung sehr stark an. Diese Abreißwahrscheinlichkeit  $w$  muß dem reziproken Wert der mittleren Lebensdauer gleich sein. Wenn die Spannung am Rohr während eines Stromstoßes sinkt, wird unterhalb der minimalen Spannung  $V_{\min}$  diese Wahrscheinlichkeit bald so groß, daß ein Abreißen des Stromstoßes innerhalb kurzer Zeit erfolgen

muß. Bei welcher Spannung der Stromstoß abreißt, hängt sowohl von der Spannungsfunktion der Abreißwahrscheinlichkeit  $w$  ab, als von der Geschwindigkeit, mit der sich die Spannung während des Stoßes verändert. Verändert sich z. B. die Spannung sehr viel innerhalb kurzer Zeit, so ist die Möglichkeit gegeben, daß der Stromstoß bis zu Spannungen herunterbrennt, wo die Abreißwahrscheinlichkeit groß ist.

Mit der Schaltung Fig. 5 kann die „Abreißspannung“  $V_a$  der Stromstöße gemessen werden. Bei einer kleinen Einstrahlung (z. B.  $n = 0,5$ ) kann man die Aufladung des Kondensators durch die einzelnen Stromstöße messend verfolgen, indem man nach einem Stromstoß die Spannung  $V_C$  des Kondensators am Elektrometer  $E$  beobachtet. Nach Entladung des Kondensators, durch eine Erdungsklemme, kann der nächste Stromstoß den Kondensator wieder aufladen, usw. Ist die Spannung der Hochspannungsquelle, als Überspannung  $V'_{HS} (= V_{HS} - V_{AS})$  gemessen, genau bekannt, so kann man aus der gemessenen Spannung  $V_C$  die Abreißspannung  $V'_a$  berechnen, bei der der Stromstoß abriß. In dieser Weise wurde eine statistische Untersuchung der Abreißspannungen  $V'_a$  der Stromstöße unternommen. Aus experimentellen Gründen mußte die Spannung  $V'_{HS}$  klein gehalten werden. Die Konstanten des Zählrohrs waren:  $V_{AS} = 793$  Volt,  $K = 5,0 \cdot 10^6$  Ohm,  $i_{\min} = 1,2 \mu A$  und  $V'_{\min} = 6,0$  Volt. Die minimale Spannung wurde sowohl direkt gemessen als aus  $V'_{\min} = i_{\min} \cdot K$  berechnet. Ferner waren  $V'_{HS} = 10,6$  Volt, d. h.  $V_{HS} = 793 + 10,6$  Volt und  $C = 113$  cm. Etwa 800 Stöße wurden in dieser Meßreihe beobachtet. Die Maßresultate sind in Fig. 10 graphisch dargestellt. Als Abszisse ist die

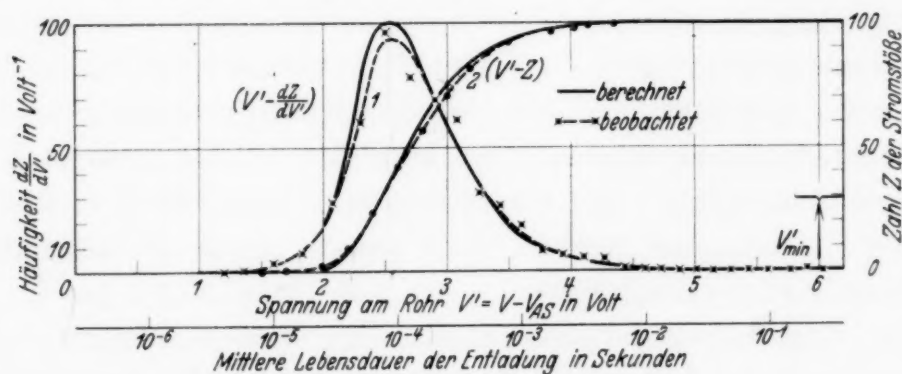


Fig. 10.

Spannung  $V'$  am Rohr aufgetragen;  $V' = 0$  entspricht der Anfangsspannung. Die mit  $\times$  bezeichneten Punkte sind die beobachteten Werte von  $dZ/dV'$ , wenn  $dZ$  Stöße zwischen  $V'$  und  $V' + dV'$  abreißen. Die Gesamtzahl der Stöße ist gleich 100 angenommen. Die Unsicherheit in der Messung der Ordinaten ist im Maximum etwa 10%. Durch diese Meßpunkte läßt sich

die gestrichelte, experimentelle Kurve 1 zeichnen. Diese Kurve gibt auch die Häufigkeit an, mit der die Stromstöße bei den verschiedenen Spannungen abreißen. Aus Kurve 1 kann man die „Gesamtkurve“ 2 durch einfache Summation ableiten. Die Kurve 2 gibt  $Z$  als Funktion von  $V'$  und ist also eine Art von Bremskurve, die zeigt, wie groß der Prozentsatz der Stöße ist, die bis zu den verschiedenen Spannungen in das instabile Gebiet eindringen. Die Kurve zeigt z. B., daß 80% der Stöße unterhalb 3,0 Volt und 10% unterhalb 2,2 Volt abreißen. Die Größe  $Z$  stellt deshalb auch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Stromstoß unterhalb einer bestimmten Spannung abreißt, in Prozenten dar. Die Wahrscheinlichkeit des Abreißen bei einer bestimmten Spannung wird dann durch  $dZ/dV'$  gegeben, und die Kurven 1 und 2 sind deshalb Kurven, die die Spannungsabhängigkeit dieser Wahrscheinlichkeiten zeigen. Diese zwei Wahrscheinlichkeiten,  $Z$  und  $dZ/dV'$ , die das Abreißen der *Stromstöße* bestimmen, sind von der Wahrscheinlichkeit  $w$  des Abreißen der *Entladung bei konstanter Spannung* zu unterscheiden.

Es folgt aus diesen Messungen, daß die *A*-Stöße, die bei normaler Arbeit mit dem Zählrohr vorkommen, immer im instabilen Gebiet abreißen und daß sie niemals bis an die Anfangsspannung herankommen. Beinahe alle Stöße reißen innerhalb eines verhältnismäßig sehr kleinen Spannungsbereichs (in Fig. 10 etwa 1,5 Volt) ab. Die Abreißspannung ist von der Spannung der Hochspannungsquelle, d. h. von der Spannung im Moment des Auslösens des Stromstoßes, unabhängig. Dies wurde schon in I, 10 nachgewiesen. Daß dort die Abreißspannung der *A*-Stöße als die minimale Spannung angegeben wird, ist durch die kleinere Genauigkeit der damaligen Spannungsmessungen bedingt. Als *A*-Stöße definieren wir weiter die Stromstöße, die die Spannung des Zählrohrs von irgendeiner größeren Spannung bis zu einer Spannung innerhalb des instabilen Gebiets herabsetzt. Die *B*-Stöße sind die Stöße, die bei Spannungen unterhalb der minimalen Spannung  $V_{\min}$  ausgelöst werden. Eine scharfe Grenze zwischen *A*- und *B*-Stößen gibt es natürlich nicht.

6. Die Kurven in Fig. 10 kann man unter einfachen Annahmen aus der Kurve der mittleren Lebensdauer berechnen. Ist  $w dt$  die Wahrscheinlichkeit, daß eine Entladung bei konstanter Spannung im Zeitintervall  $dt$  abreißt, und ist  $t$  die Zeit von dem Anfang eines Stromstoßes gerechnet, dann wird  $w dt$  die Wahrscheinlichkeit, daß der Stromstoß nach einer Dauer zwischen  $t$  und  $t + dt$  abreißt. Die Zahl  $dZ$  der Stöße, deren Dauer zwischen  $t$  und  $t + dt$  liegt, wird dann:

$$dZ = Z w dt,$$



wo  $Z$  die Zahl der Stöße ist. In dieser Gleichung ist  $w$  von  $t$  abhängig. Der Wahrscheinlichkeit  $w$  ist gleich der reziproke Wert der mittleren Lebensdauer  $t_m$  und deshalb wird

$$dZ = \frac{Z}{t_m} dt. \quad (6)$$

Weiter ist nach Gleichung (5)  $t_m = t_0 \cdot e^{\alpha V'}$ , und die Spannung  $V'$  läßt sich als Funktion der Zeit  $t$  in folgender Weise berechnen: Während eines Stromstoßes ist die Stromstärke  $i$  durch das Rohr gegeben durch:

$$i = -C \frac{dV'}{dt},$$

wenn  $C$  die Kapazität ist. Unter der Annahme, daß die Stromstärke der Koronacharakteristik entspricht, ist ferner  $i = V'/K$ , vgl. (1).  $K$  ist der „Widerstand“ des Rohres und  $V'$  ist die Spannung am Rohr, als Überspannung gemessen. Aus den zwei letzten Gleichungen folgt, daß

$$\frac{dV'}{V'} = \frac{-dt}{C \cdot K}. \quad (7)$$

Aus (5), (6) und (7) folgt

$$dZ = -Z \frac{CK}{t_0} \frac{dV'}{V' \cdot e^{\alpha V'}} \quad \text{oder} \quad dZ = -Z \cdot A \cdot dV', \quad (8)$$

wo

$$A = \frac{CK}{t_0 V'} e^{-\alpha V'} = \frac{CK}{t_m \cdot V'}$$

ist. Da wir aus den Lebensdauerbestimmungen schon  $t_0$  und  $\alpha$  kennen, ist die Berechnung von  $A$  ganz einfach. Die beiden ausgezogenen Kurven in Fig. 10 sind mit Hilfe von (8) berechnet. Die Übereinstimmung ist besonders gut. Sowohl die häufigste Abreißspannung, 2,5 Volt, wie die Größe und Form der Kurven stimmen mit den experimentellen Daten genau überein. In Fig. 10 unten ist eine (logarithmische) Skale der mittleren Lebensdauer zur Übersicht angebracht.

Die Formel (8) zeigt die Bedeutung der Kapazität. Es ist auch zu erwarten, daß größere Kapazitäten die Abreißspannungen nach größeren Spannungen verschieben. Denn mit größerer Kapazität wird die Spannungsänderung während des Stromstoßes langsamer, und der Stromstoß wird schon bei kleinen Werten der Abreißwahrscheinlichkeit  $w$  (entsprechend großen Werten der mittleren Lebensdauer) abreißen können. Die häufigste Abreißspannung verschiebt sich deshalb nach größeren Spannungen. Aus (8) kann man die häufigsten Abreißspannungen bestimmen, und in Tabelle 3 sind die berechneten Werte mit den beobachteten Werten verglichen.

Tabelle 3.

Kapazität $C$ cm	Häufigste Abreißspannung Volt		Mittlere Lebensdauer sec
	berechnet	beobachtet	
113	2,55	2,55	$9 \cdot 10^{-4}$
2 250	3,7	3,5	$1 \cdot 10^{-3}$
90 000	5,1	4,6	$3 \cdot 10^{-2}$

Die große Kapazität verschiebt also die Abreißspannung in ein Gebiet, wo die Lebensdauer etwa 300- bis 400mal größer ist.

Diese Berechnungen sind mit  $t_0 = 2,5 \cdot 10^{-7}$  sec und  $\alpha = 2,32$  durchgeführt. Die obigen statistischen Messungen sind mit demselben Rohr gemacht wie die in 4. erwähnten Lebensdauerbestimmungen, aber zwischen den zwei Messungsreihen ist etwa ein Monat verlaufen, und die Eigenschaften des Rohres haben sich etwas geändert. Der „Widerstand“  $K$  ist von  $4,5 \cdot 10^6$  bis  $5,0 \cdot 10^6$  Ohm gestiegen, und da die minimale Stromstärke  $i_{\min}$  unverändert gleich  $1,2 \mu A$  ist, wird die minimale Spannung  $V'_{\min}$  von 5,4 bis 6,0 Volt geändert. Die Korrektur wegen dieser kleinen Änderung wird unter der Annahme gemacht, daß die Lebensdauer bei der Anfangsspannung und der minimalen Spannung unverändert bleibt, d. h. bei  $V_{AS}$  soll  $t_m = 2,5 \cdot 10^{-7}$  und bei  $V_{\min}$  soll  $t_m = 2,5 \cdot 10^{-1}$  sec sein. In Formel (5) bleibt dann  $t_0$  unverändert, und statt  $\alpha = 2,53$  wird  $\alpha = 2,32$ . Die vollkommene Übereinstimmung scheint diese Überlegung zu rechtfertigen.

7. Als Füllgas war bisher in sämtlichen Versuchen reiner Wasserstoff verwendet worden. Im allgemeinen sind die Zählrohre bei praktischer Arbeit, z. B. bei radioaktiven Untersuchungen, mit anderen Gasen gefüllt. Es ist deshalb von Interesse, Gase wie Sauerstoff und Stickstoff zu untersuchen. Ferner ist von mehreren Seiten behauptet worden, daß man in reinen Edelgasen kein normales Zählen beobachten kann. Es wurden deshalb Versuche mit reinem Neon-Helium-Gas unternommen, sowie auch mit Mischungen von Edelgas und Wasserstoff. In den folgenden Versuchen sind die Dimensionen des Zählrohrs:  $r_a = 0,5$  cm und  $r_i = 0,005$  cm.

*Stickstoff.* Der Stickstoff wurde aus  $NaN_3$  rein dargestellt. Die Zählvorgänge sind in diesem Gas genau wie im Wasserstoff. Die Anfangsspannung, die im allgemeinen etwa 150 Volt höher liegt als in Wasserstoff, läßt sich als Funktion des Druckes durch eine ähnliche Formel darstellen wie Wasserstoff. Die Koronacharakteristik ist geradlinig in ihrem Anfang, und der „Widerstand“  $K$  läßt sich bestimmen. Der einzige, aber auch sehr wesentliche Unterschied gegenüber dem Wasserstoff ist der, daß die minimale

Stromstärke in Stickstoff anomal klein ist. Bei  $p = 50$  mm Hg ist z. B. die minimale Stromstärke etwa ein Sechstel von  $i_{\min}$  in Wasserstoff. Aus dem Verhalten des Stickstoffs im Zählrohr scheint hervorzugehen, daß die Eigenerregung<sup>1)</sup> hier besonders groß ist und vielleicht auch die Ursache des kleinen Wertes von  $i_{\min}$  ist. Aus diesem Grunde ist Stickstoff ein besonders ungünstiges Füllgas im Zählrohr, weil ein enger Zählbereich zu erwarten ist.

*Sauerstoff.* Reiner Sauerstoff wurde aus  $\text{KMnO}_4$  durch Erhitzen im Vakuum dargestellt. In diesem Gas werden dieselben Verhältnisse wie im

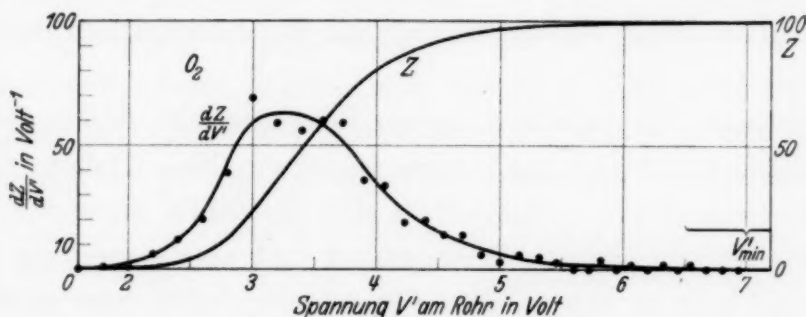


Fig. 11.

Wasserstoff gefunden. Die Anfangsspannungen sind in diesem Gas besonders hoch: bei  $p = 50$  mm Hg z. B. 450 Volt höher als in Wasserstoff. Die minimale Stromstärke ist noch größer als in Wasserstoff. Deshalb ist Sauerstoff von besonderem Vorteil wegen des großen Zählbereichs, wogegen die großen Anfangsspannungen unter Umständen ein Nachteil sind. Die Messungen sind mit metallischen Kupferkathoden gemacht. Eine starke Oxydation der Kathodenoberfläche hatte keinen Einfluß auf die Anfangsspannung. Im Sauerstoff wurde das Abreißen der Stromstöße bei  $p = 41$  mm Hg statistisch untersucht. Fig. 11 zeigt die Resultate dieser Messungen. Die Dar-

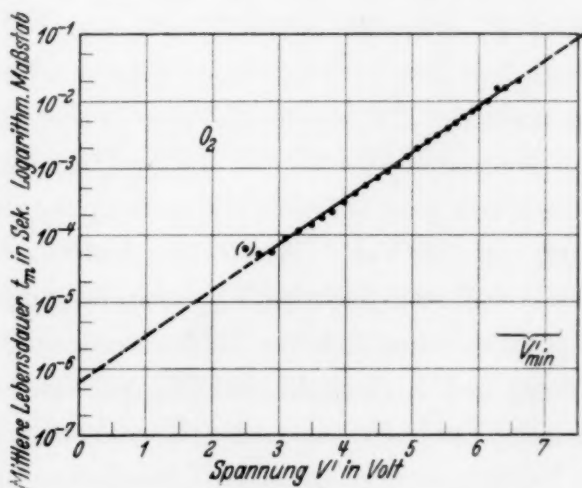


Fig. 12.

<sup>1)</sup> Wie in I schon erwähnt ist, wird bei der „Eigenerregung“ das Zählrohr nach dem Durchgang größerer Elektrizitätsmengen in einen hoherregten Zustand versetzt, wodurch sich neue Entladungen von selbst zünden.



stellung ist dieselbe wie bei den Wasserstoffmessungen in Fig. 10. Aus den experimentellen Kurven in Fig. 11 kann man die Größe  $A$  in (8) berechnen, weil man  $dZ/dV'$  und  $Z$  kennt. Die mittlere Lebensdauer  $t_m$  ist dann einfach aus  $A$  zu berechnen. Innerhalb des ganzen Spannungsgebietes der Kurven in Fig. 11, d. h. von  $V' = 2,5$  bis  $6,5$  Volt, findet man eine genau exponentielle Abhängigkeit der Lebensdauer von der Spannung. Die aus den Einzelmessungen in Fig. 11 bestimmten Werte von  $t_m$  sind in Fig. 12 aufgetragen. Die Lebensdauer  $t_m$  wird also durch  $t_m = t_0 e^{\alpha V'}$  dargestellt, wenn  $t_0 = 6,5 \cdot 10^{-7}$  sec und  $\alpha = 1,57$ . Die Extrapolation bis an die Anfangsspannung ergibt hier eine Lebensdauer von  $6,5 \cdot 10^{-7}$  sec. Dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie die Lebensdauer bei  $V_{AS}$  im Wasserstoff.

*Neon-Helium.* Im Gegensatz zu den Behauptungen, daß in Edelgasen kein Zählphänomen vorkommt, wurde in reinem Neon-Helium einwandfreies Zählen beobachtet. Prinzipiell ist also das Zählen auch in Edelgasen möglich. Die experimentellen Bedingungen sind aber gegenüber den Bedingungen, die man in den unedlen Gasen haben muß, sehr verschieden. Die Anfangsspannungen sind viel kleiner, während der Druck außerordentlich viel höher sein muß. Vergleicht man z. B. Ne-He mit  $H_2$ , dann findet man, wie schon früher erwähnt, bei  $H_2$  das Minimum der Anfangsspannung bei etwa 350 Volt und  $p = 2,5$  mm Hg; bei Ne-He ist das Minimum schon bei 200 Volt, aber bei einem Druck von 100 mm Hg, d. h. es gibt in Ne-He überhaupt kein einwandfreies Zählen unterhalb 100 mm Hg, und man muß für normales Zählen im Zählrohr einen Druck haben, der diesen Druck um das Mehrfache übersteigt. In Ne-He konnte normales Zählen bis zu einem Druck von  $p = 535$  mm Hg verfolgt werden. Die Anfangsspannung betrug dann nur 300 Volt. Wenn man deshalb die Edelgase bei demselben Druck haben will wie die unedlen Gase, ist man also in einem Druckbereich, wo eine Entladung sich im Zählrohr gar nicht entwickeln kann und die Entladung sich außerhalb des Rohres zündet. Daß dies der Fall ist, zeigen visuelle Beobachtungen der Koronaentladung, die in diesem Druckbereich in Edelgasen weit außerhalb des Rohres sichtbar ist. Die Koronacharakteristik ist anfänglich geradlinig, und der „Widerstand“  $K$  ist viel höher als in den unedlen Gasen; bis  $150 \cdot 10^6$  Ohm wurde beobachtet. Die minimale Stromstärke dagegen war sehr klein:  $i_{\min} = \text{etwa } 10^{-9}$  Amp. Die Eigenregung scheint in Ne-He sehr stark zu sein, und die Verhältnisse erinnern an die Verhältnisse im Stickstoff.

*Mischungen von unedlen und edlen Gasen.* Als Beispiel sind Mischungen von Wasserstoff und Neon-Helium untersucht worden. Schon sehr kleine



Mengen von  $H_2$  in Ne-He machen sich durch Erhöhung der Anfangsspannung bei konstantem Druck stark bemerkbar. Entsprechend werden die Werte des „Widerstandes“  $K$  vermindert und die minimale Stromstärke vergrößert. Als Beispiel sei erwähnt, daß die Anfangsspannung in Ne-He bei  $p = 535 \text{ mm Hg}$  300 Volt ist, während man in 1% Wasserstoff in Ne-He diese Anfangsspannung schon bei  $p = 75 \text{ mm Hg}$  findet. Mischungen von Edelgasen mit zweiatomigen Gasen, wie Wasserstoff, scheinen nach diesen Resultaten als Füllgase im Zählrohr besonders günstig<sup>1)</sup>.

*Übersicht.* In der Tabelle 4 ist eine Übersicht über die Konstanten der verschiedenen Füllgase in demselben Zählrohr ( $r_a = 0,5 \text{ cm}$  und  $r_i = 0,005 \text{ cm}$ ) gegeben. Die Versuche sind nur von orientierendem Charakter und beanspruchen keine Vollständigkeit. Im besonderen muß betont werden, daß  $i_{\min}$  bei den Gasen mit großer Eigenerregung sehr unscharf definiert ist. Die Kurven in Fig. 13 zeigen graphisch die Druckabhängigkeit der

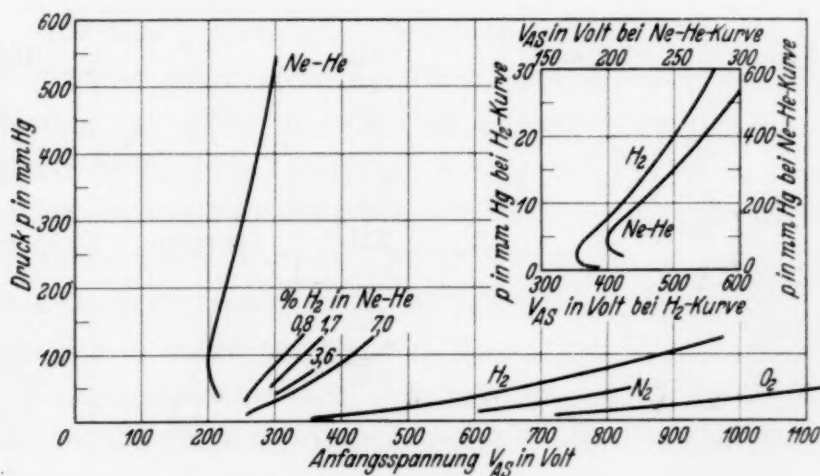


Fig. 13.

verschiedenen Gase und Mischungen. Daß die Verhältnisse in Ne-He prinzipiell von demselben Typus sind wie im Wasserstoff (und den anderen Gasen), geht aus der Darstellung in Fig. 13 oben hervor. Die Maßstäbe der Kurven in reinem Wasserstoff und in reinem Neon-Helium sind verschieden, wodurch der Vergleich der beiden Kurven erleichtert wird.

8. Die Versuche haben gezeigt, daß, obwohl oberhalb der Anfangsspannung eine Entladung möglich ist, dieselbe nach einer mittleren Lebensdauer, die von der Spannung exponentiell abhängt, wieder abreißt. Als

<sup>1)</sup> Anm. bei der Korrektur: Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von M. Cosyns u. J. de Bruyn, Bull. Acad. Roy. Belgique 1934, S. 371 (14. April).

Tabelle 4.

Übersicht über die verschiedenen Füllgase.

	$p$ mm Hg	$V_{AS}$ Volt	$K$ Megohm	$i_{min}$ $\mu A$
Stickstoff	118	etwa 1185	—	—
	55	854	16	0,18
	28,5	703	11	0,13
	15,5	608	6,4	0,02
	8,5	544	2,6	—
	4,7	495	0,1	—
Sauerstoff	52	etwa 1140	—	—
	46	1098	7,5	1,5
	24	912	3,0	—
	12,5	760	—	—
	41	1061	5	1,4
Neon-Helium	535	300	170	0,002
	366	265	120	—
	298	250	90	0,0015
	164	214	50	0,001
	95	200	24	0,0008
	41	215	< 10	—
	32	221	negativ	—
Wasserstoff in Neon-Helium etwa 7% $H_2$	111	432	12	0,4
	57,5	358	8	0,25
	30	301	4	0,20
	15,5	269	1,5	0,1
	8,5	253	< 0,1	—
3,6% $H_2$	54	320	7	0,2
1,7% $H_2$	114	359	20	0,05
	59	300	11	0,03
0,8% $H_2$	129	345	18	0,04
	125	337	18	0,03
	64	282	7,5	0,03
	33	256	2,3	—
Wasserstoff rein	124	968	5,4	1,5
	90	835	4,7	1,2
	46	647	3,2	0,85
	22,5	511	1,8	0,50
	9,5	417	0,65	0,25
	5,5	370	0,2	0,2
	3,0	351	0,02	—

Ursache des Abreißen muß die positive Raumladung angesehen werden<sup>1)</sup>. Diese Raumladung, die aus schweren Ionen besteht, wird von dem als Lawine kommenden Elektronenstrom gebildet. Da die Elektronenmenge in der Lawine in der Richtung nach der Anode exponentiell anwächst, muß der größte Teil der Ionen in der nächsten Nähe der Anode gebildet werden. Die positiven Ionen bewegen sich nach der Kathode mit einer Geschwindigkeit, die viel kleiner ist als die der Elektronen. Die positive Raumladung setzt die Feldstärke im Rohr herab, und dadurch wird die Ionisierungsmöglichkeit der Elektronen vermindert. Die von einer Elektronenlawine gebildete Raumladung wirkt also als eine Art Sperre für die folgenden Elektronen. Diese Sperre dauert solange, bis die Ionen nach der Kathode gekommen sind. Die Raumladung entspricht der Größe der Elektronenlawine, durch die sie gebildet war, und wirkt als Sperre für andere nachfolgenden Lawinen. Ist der Elektronenstrom aus der Kathode, und damit auch die Elektronenlawine, Schwankungen unterworfen, so kann der Fall eintreten, daß eine größere Ionensperre zeitlich mit einer kleineren Elektronenstromstärke zusammenfällt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß die Entladung von selbst abreißt, weil die zur Erhaltung der Entladung nötige Nachlieferung von Elektronen aus der Kathode nicht erfolgen kann, wenn die Ionisierungswahrscheinlichkeit im Moment eines kleineren Elektronenstroms herabgesetzt wird. Ist die Spannung nur klein, etwa in der Nähe der Anfangsspannung, so ist die Möglichkeit der Bildung einer Entladung gegeben, d. h. im ursprünglich ladungsfreien Felde kann eine vollständige Elektronenlawine eben aufgebaut werden. Wird aber jetzt die Feldstärke nur um einen geringen Betrag herabgesetzt, und das wird schon der Fall sein durch die von der ersten Lawine gebildeten Ionen, dann wird die Nachlieferung von Elektronen zu klein und die Entladung reißt sofort ab. Die bei der Anfangsspannung beobachteten Lebensdauern von der Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  sec entsprechen ungefähr der Größenordnung nach der Zeitdauer, die zum Aufbau der Elektronenlawine nötig ist.

Je größer die Überspannung ist, desto größer kann die Raumladung sein, bevor die Elektronennachlieferung unter den Wert von einem Elektron

<sup>1)</sup> Die Bedeutung der positiven Raumladung für die Entladung ist von v. Hippel u. J. Frank hervorgehoben worden, vgl. A. v. Hippel u. J. Frank, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929 und besonders A. v. Hippel, ebenda **80**, 19, 1933. Das obige in 2. entworfene Bild der Koronaentladung unterscheidet sich von dem von v. Hippel entworfenen allgemeinen Bild der Gasentladung dadurch, daß bei den schwachen Strömen, die bei der Koronaentladung vorkommen, keine vollständige Abschirmung der Anode stattfindet. Wie erwähnt, ändert die Raumladung bei dieser Entladungsform das Feld dicht vor der Anode nur sehr wenig.

pro Lawine sinkt. Die Koronaentladungsscharakteristik ist ja dadurch bestimmt, daß  $\alpha\beta = 1$  im raumladungserfüllten Felde wird, vgl. I, 13. Wenn die Raumladung groß ist, werden selbstverständlich die Schwankungen um den mittleren Wert klein. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Entladung infolge zeitlichen Zusammentreffens von größeren Raumladungen und kleineren Stromstärken abreißt, muß deshalb bei größeren Raumladungen, und damit bei größeren Spannungen, abnehmen. Die Abreißwahrscheinlichkeit ist der mittleren Lebensdauer umgekehrt proportional, und es folgt also, daß die mittlere Lebensdauer mit der Spannung größer wird, wie es die Messung auch bestätigt.

Die Lebensdauer bei der minimalen Stromstärke wird durch Extrapolation aus den Messungen gleich etwa 0,1 sec gefunden. Die experimentelle Bestimmung von  $i_{\min}$  ist an sich nicht sehr scharf, und  $t_m$  kann deshalb bei  $i_{\min}$  nur der Größenordnung nach angegeben werden. Die einzelnen Entladungen sind in diesem Gebiete sehr langdauernd und die Eigenregung muß deshalb eine Rolle spielen. Es ist anzunehmen, daß die Eigenregung hier schon im Wasserstoff so intensiv ist, daß, wenn die Entladung abreißt, sie sogleich durch die Eigenregung wieder gezündet wird. Ist die Eigenregung besonders groß, wie in Stickstoff oder in Edelgasen, so muß man erwarten, daß schon bei viel kürzeren Lebensdauern die Entladungen eine so starke Eigenregung hervorzurufen vermögen, daß die Entladung nach dem Abreißen sofort wieder zündet. Man hat also bei solchen Gasen zu erwarten, daß  $i_{\min}$  besonders klein ist, wie es auch bei den Versuchen bestätigt wird.

In schwereren Gasen bewegt sich die Raumladung langsamer. Es ist deshalb zu erwarten, daß die sperrende Wirkung der Raumladung größer wird und die mittlere Lebensdauer mit der Spannung langsamer anwächst. Der Vergleich von den Lebensdauerkurven in  $H_2$  und in  $O_2$  zeigt auch, daß der Wert von  $\alpha = 2,5$  in  $H_2$  bis  $\alpha = 1,6$  in  $O_2$  herunterfällt. Die Lebensdauer in  $H_2$  war zwar bei dem doppelten Druck gemessen wie die Lebensdauer in  $O_2$ , eine Umrechnung aber auf denselben Druck läßt diesen Unterschied noch stärker hervortreten. Bei  $p = 40$  mm Hg ist in  $H_2$   $\alpha = 3,8$  zu erwarten gegen den gemessenen Wert  $\alpha = 1,6$  in  $O_2$ . Daß der Wert von  $t_0$  in Sauerstoff etwas größer ist als in Wasserstoff, läßt sich vielleicht in Zusammenhang mit der kleineren Elektronengeschwindigkeit im Sauerstoff bringen.

Zur Diskussion der Verhältnisse in den verschiedenen Gasen kann man die Beschreibung mit Hilfe der Zone, vgl. I, 12, heranziehen. Im Wasserstoff war die Abhängigkeit der Anfangsspannung vom Druck durch die Annahme



einer Zonenlänge von etwa 60 bis 70 freien Elektronenweglängen  $\lambda_e$  und eines Spannungsabfalles innerhalb der Zone, der Zonenspannung  $U$ , von etwa 360 bis 400 Volt wiedergegeben. In Stickstoff und Sauerstoff sind die Zonen viel länger, etwa  $200 \lambda_e$ , bei einer größeren Zonenspannung: in  $N_2$  ist  $U = 560$  Volt und in  $O_2$  ist  $U = 760$  Volt. In reinem Ne-He wird die Zone außerordentlich groß ( $> 500 \lambda_e$ ) und die Zonenspannung sehr klein, etwa 200 Volt. Da man die Zone mit dem Gebiet, in dem hauptsächlich der Aufbau der Elektronenlawine vor sich geht, identifizieren kann, zeigt dieses Resultat, wie die Elektronen in Edelgasen ihre Energie durch viele freie Weglängen summieren, bis sie genügende Energie zur Ionisierung oder Anregung haben. Deshalb kommt die Entladung schon zustande, wenn eine verhältnismäßig kleine Spannung (200 Volt) über viele Weglängen verteilt ist. In den zweiatomigen Gasen wird der Energieverlust bei jedem Stoß bedingen, daß die Spannung pro  $\lambda_e$  bei der Anfangsspannung größer sein muß. Der Quotient  $U/n$ , wo  $n$  die Zahl der freien Weglängen<sup>1)</sup> in der Zone ist, steigt von 0,25 Volt/ $\lambda_e$  in Ne-He bis auf 2,5 in  $N_2$ , 4 in  $O_2$  und 6 Volt/ $\lambda_e$  in  $H_2$ , wie erwartet. Die Beimischung von  $H_2$  in Ne-He verkleinert die Zonenlänge sehr beträchtlich: bei 0,8%  $H_2$  ist die Zonenlänge etwa  $300 \cdot \lambda_e$  und bei 7%  $H_2$  bis auf  $125 \cdot \lambda_e$  gesunken. Der Quotient  $U/n$  wird bzw. 0,9 und 2 Volt/ $\lambda_e$ . Es ist bemerkenswert und auch zu erwarten, daß die Konstanten der Entladung sich so stark verändern, selbst wenn die Beimischung von zweiatomigem Gas so gering ist, daß unter 125 Elektronenstößen nur ein Stoß gegen ein zweiatomiges Molekül stattfindet.

9. *Technische Einzelheiten.* In der umfangreichen Literatur der Zählrohre und Lichtzähler<sup>2)</sup> ist eine Fülle von Konstruktionen angegeben worden. Durch die vorliegende Arbeit lassen sich die verschiedenen Konstruktionen beurteilen und bestimmtere Angaben über die wesentlichen Seiten beim Bau von Zählrohren machen.

Das Zählrohr ist ein Gasentladungsrohr, und um ein einwandfreies Funktionieren des Rohres zu haben, muß man das Rohr ebenso sauber aufbauen wie die gewöhnlichen Elektronenröhren. Es ist von Bedeutung, daß der Isolationswiderstand zwischen den Elektroden groß ist. Als Isolationsmaterial kommt Glas, Quarz oder Bernstein in Frage. Hartgummi oder ähnliches ist zu vermeiden. Die Elektroden, d. h. Zylinder und Draht,

<sup>1)</sup> Als freie Elektronenweglänge ist  $\lambda_e = 4\sqrt{2} \cdot \lambda_k$  angenommen, wo  $\lambda_k$  die kinetische freie Weglänge der Gasmoleküle bedeutet. — <sup>2)</sup> Aus den neuesten Arbeiten vgl. z. B. B. Rajewsky, Ann. d. Phys. (5) **20**, 13, 1934, die rein technisch ist, und Cosyns u. Bruyn (l. c.).

müssen im Vakuum ausgeheizt werden, falls man ein auf die Dauer konstant arbeitendes Rohr wünscht. Die sehr umstrittene Frage, ob der Draht einer Vorbehandlung bedarf oder nicht, läßt sich damit beantworten, daß eine Oberflächenschicht für die Wirkungsweise des Zählrohres unwesentlich ist. Es ist aber wahrscheinlich, daß die Oberflächenschicht teilweise als Vorschaltwiderstand wirkt, und da die günstige Größe des Vorschaltwiderstandes innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen liegt, kann man annehmen, daß die kritische Einstellung des günstigsten Widerstandes bei der Herstellung der Oberflächenschicht erfolgt. Bei den Arbeiten mit metallisch reinen

Oberflächen ist auf den günstigsten Wert des Vorschaltwiderstandes zu achten; kleine Werte geben einen zu engen Zählbereich, während große Werte zu große Aufladezeiten des Rohres bedingen, so daß das Rohr nicht imstande ist, sämtliche Impulse zu zählen wegen ungenügender Spannung am Rohr.

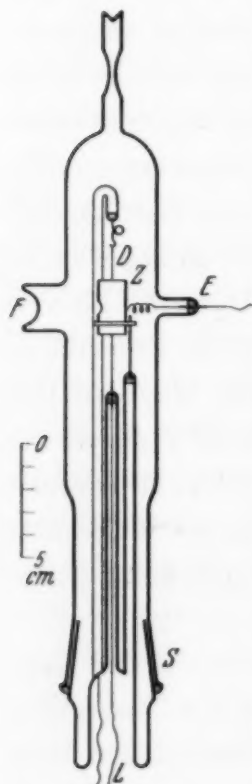


Fig. 14.

Die Konstruktion des Rohres, die in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Fig. 14 gezeigt. Das Rohr ist als Versuchsrohr mit leicht auswechselbaren Elektroden versehen. Damit es als Lichtzähler verwendet werden kann, ist ein ultraviolettdurchlässiges Fenster *F* seitlich angebracht. Der Zylinder *Z* wird von einer Glasstütze gehalten, während der Draht *D* von zwei anderen Stützen getragen wird, um einen besonders hohen Isolationswiderstand zwischen *Z* und *D* zu haben. Die äußere Verbindung des Zylinders erfolgt durch die Einschmelzstelle *E*. Die beiden Enden des Drahtes *D* sind mit den Zuleitungen *L* verbunden, damit der Draht bei der Herstellung ausgeglüht werden kann.

Der Schliff bei *S* wird mit Picein von außen gedichtet.

Die Drahtoberfläche muß glatt abgeschmiegelt werden, weil schon sehr kleine Unebenheiten (z. B. Fremdkörper) an dieser Oberfläche das Zählphänomen vollkommen verhindern können.

Die Oberfläche des Zylinders muß auch eben sein und das Material spielt nur eine wesentliche Rolle, wenn das Zählrohr als Lichtzähler arbeiten soll. In diesem Falle muß die Oberfläche lichtempfindlich gemacht werden, und die Erfahrungen, die man bei Photozellen macht, können hier verwertet werden. Zur Messung der Zahl der Stromstöße pro sec bedient man sich häufig eines allgemeinen Telefongesprächszählers, der aber nur bis zu etwa 5 bis 8 Stöße pro sec sicher arbeitet. Durch die vor-

liegende Arbeit ist nachgewiesen worden, daß die einzelnen Stromstöße alle gleich groß sind. Man wird dann mit Vorteil statt der Zahl der Stöße die Elektrizitätsmenge pro sec messen. Bei großen Zählgeschwindigkeiten ist deshalb eine Zählvorrichtung, wie z. B. Alfvén und Ohlin<sup>1)</sup> angeben, vorzuziehen.

*10. Zusammenfassung.* Die Druckabhängigkeit der Koronaentladung wird experimentell untersucht, und eine Formel wird abgeleitet, die die Resultate darstellt. Einige sehr lichtempfindliche Zählrohre mit natriumbehandelten Kathoden werden untersucht; das anomale Verhalten dieser Rohre ist auf die besonderen Eigenschaften der Natriumoberfläche zurückzuführen.

Zur Erklärung der instabilen Koronaentladung wird der Begriff der Lebensdauer der Entladung eingeführt. Die Messung der mittleren Lebensdauer erfolgt nach verschiedenen Methoden. Bei der Anfangsspannung wird die mittlere Lebensdauer  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  sec und bei der minimalen Spannung etwa  $10^{-1}$  sec bestimmt. Die Spannungsabhängigkeit der mittleren Lebensdauer ist eine exponentielle.

Aus der mittleren Lebensdauer kann man die Abreißwahrscheinlichkeit der Stromstöße im Zählrohr als Funktion der Spannung berechnen, und statistische Messungen haben die Resultate bestätigt. Versuche mit verschiedenen Gasen zeigen, daß der Mechanismus des Zählens in allen Gasen, einschließlich Edelgasen, prinzipiell derselbe ist. Die speziellen Eigenschaften einzelner Gase bedingen aber große quantitative Unterschiede<sup>2)</sup>. Zum Schluß sind einige technische Einzelheiten angegeben.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg fertiggestellt. Dem Direktor dieses Institutes, Herrn Professor Dr. G. Hertz, möchte ich für sein Interesse und viele Anregungen während der Untersuchungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Kopenhagen, Danmarks tekniske Højskole, September 1934.

---

<sup>1)</sup> H. Alfvén u. P. Ohlin, ZS. f. Phys. **90**, 416, 1934. — <sup>2)</sup> Die Ergebnisse dieser Arbeit erlauben gewisse Folgerungen über die Beweglichkeit der Ionen im Gasraum. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind geplant.



(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

## Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen bei der Spritzentladung.

Von **Hans Fricke** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1934.)

Die von Güntherschulze und Fricke<sup>1)</sup> entdeckte neue Gasentladungsart kommt dadurch zustande, daß die Elektronen aus der Kathode, die aus einem Halbleiter mit aufgebracht, äußerst dünner, feinpulveriger Oxydschicht besteht, mit solcher Geschwindigkeit herausspritzen, daß keinerlei Kathodenfall zur Aufrechterhaltung der Gasentladung erforderlich ist. Sie wurde deshalb zunächst „kathodenfallfreie Glimmentladung“ genannt. Auf Veranlassung von Güntherschulze möchte ich statt dieses unbequemen und rein negativen Ausdrucks die kurze Bezeichnung „Spritzentladung“ vorschlagen, weil eben ihr Kennzeichen darin zu sehen ist, daß die Elektronen aus der Kathode herausspritzen. In den bisherigen Untersuchungen<sup>2)</sup> konnte über die Geschwindigkeit der aus der Kathode herausspritzenden Elektronen nur die Angabe gemacht werden, daß sie mindestens so groß sind, daß die Elektronen im Gas hinreichend zu ionisieren vermögen, da ein Versuch, die Elektronengeschwindigkeit durch Sondenmessungen zu ermitteln, offenbar wegen zu großer Elektronengeschwindigkeit nicht zum Ziel geführt hatte. Es wurde deshalb von einer geschätzten Elektronengeschwindigkeit von 20 bis 30 e-Volt gesprochen.

Im folgenden wird eine Methode angegeben, die sich zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Spritzelektronen geeignet erwies und über die mit ihr gemessenen Elektronengeschwindigkeiten berichtet. Wird an eine Gasstrecke mit Hilfe einer Spritzentladung Spannung gelegt, so kommt es in der Gasstrecke durch die stets vorhandenen Restionen zu einer Townsend-Entladung. Die positiven Ionen wandern zur Kathode, treffen auf die hochgradig isolierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner und bleiben als positive Ladung auf der Oberfläche. Dies zieht eine Elektronenladung auf die Unterfläche, wodurch im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korn ein Feld entsteht. Ist nun das Feld groß genug,

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze u. H. Fricke, ZS. f. Phys. **86**, 463, 1933. —

<sup>2)</sup> A. Güntherschulze u. H. Fricke, ebenda **86**, 821, 1933; A. Güntherschulze, ebenda **86**, 778, 1933.



so werden darin die Elektronen beschleunigt und stoßen aus der Oberfläche heraus, wobei die Energie, die sie aufgenommen haben, größer als die Ablösearbeit sein muß. Ist z. B. die Spannung  $\dot{U} = 50$  Volt, so treten nur aus den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnern ganz bestimmter Dicke Elektronen mit genügender Geschwindigkeit aus, während die kleineren und größeren Körner wirkungslos bleiben, d. h. die Entladung steuert sich selbst auf die geeignete Dicke ein. Läßt man die Entladung brennen, dann werden die bei 50 Volt wirksamen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner mit der Zeit durch Zerstörung unwirksam und demzufolge muß die Spannung ansteigen, um aus den größeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnern, die dann wirksam werden müssen, Elektronen gegenüber Geschwindigkeit und Anzahl austreten zu lassen.

### 1. Einfluß der Einschaltdauer auf die Entladungsspannung.

Den Spannungsanstieg als Funktion der Brenndauer zeigt Fig. 1. Als Kathoden wurden verwendet Eiselektroden mit Aquadagüberzug als

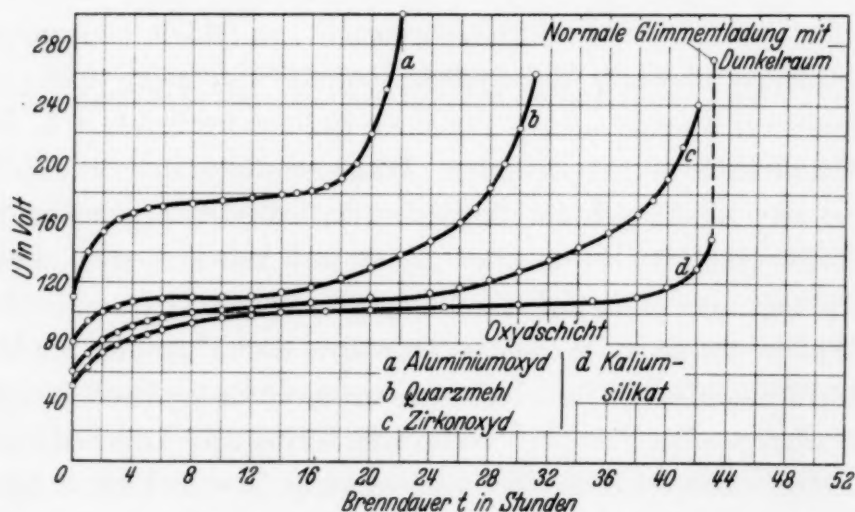


Fig. 1. Eiselektrode + Aquadag + Oxydschicht.  $F = 10 \text{ cm}^2$ ;  $J = 10 \text{ mA}$ ;  $p \approx 0,5 \text{ Tor}$  durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Wasserstoff. Elektrodenabstand  $d = 3 \text{ cm}$ .

Unterlage und verschiedenen Oxyden als wirksame Schicht, wie in Fig. 1 angegeben. Fläche der Kathode  $F = 10 \text{ cm}^2$ ;  $J = 10 \text{ mA}$ ;  $p \approx 0,5 \text{ Tor}$ ; Wasserstoff hochgradig getrocknet durch im Entladungsraum befindliches  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Alle Kurven haben den gleichen Anstiegscharakter. Wohlgermerkt darf aus der Fig. 1 nicht gefolgert werden, daß sich etwa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  schlechter eignet als  $\text{ZrO}_2$  usw., denn die Wirksamkeit einer solchen präparierten Elektrode hängt von so vielen Zufälligkeiten der Herstellung ab, daß ein abschließendes Urteil noch nicht gegeben werden kann.

Besonders interessant ist die Kurve D, wo als wirksame Schicht Kaliumsilikat genommen wurde. Zu diesem Zweck wurde Kaliumsilikat in  $\text{H}_2\text{O}$

gelöst und die Aquadagschicht mit einem dünnen Überzug versehen. Die Spannung  $U$  bleibt im Bereich einer langen Brenndauer nahezu konstant, um nach  $t = 42$  Stunden plötzlich in die normale Glimmentladung mit Dunkelraum umzuschlagen. Dies bedeutet, daß die Kaliumsilikatschicht so dick war, daß bis 150 Volt Spannung Elektronen genügender Geschwindigkeit austreten konnten, dann war die Schicht durch die dauernde Elektronenbeschleunigung und die daraus folgenden Stöße zerstört. Darauf mußte  $U$  spontan von 150 Volt bis zum normalen Kathodenfall ansteigen. Die anderen Kurven  $A$ ,  $B$  und  $C$  zeigen, daß bei diesen Oxyden Isolatorstückchen bis zu einer solchen Dicke vorhanden sein mußten, daß auch bei Spannungen über 150 Volt noch Elektronen genügender Energie aus ihnen herausspritzen konnten.

Das plötzliche Umschlagen der Spritzentladung in die normale Glimmentladung kann noch an einer anderen Erscheinung in viel schönerer Weise beobachtet werden. Wurde eine präparierte Kathode einer Dauereinschaltung unterworfen, bis der Effekt verschwunden war, und daraufhin die Anode zur Kathode gemacht, so erhielt man unter gewissen Umständen ebenfalls die Spritzentladung und zwar dann, wenn sich die Anode auf irgendeine Art mit einer Halbleiterschicht, z. B. Eisenoxyd oder ähnlichem, überzogen hatte. Während die präparierte Kathode eingeschaltet war, schlug sich auf der gegenüberliegenden Anode ein Bruchteil der auf der Kathode befindlichen Isolatorstückchen nieder. Derselbe Oxydniederschlag trat auch auf der Rezipientengrundplatte auf. Jedoch zeigte die Platte als Kathode geschaltet wegen der fehlenden Halbleiterschicht den Effekt nicht. Diese so wirksam gewordene Anode zeigte als Kathode geschaltet den Effekt. Natürlich betrug die Lebensdauer nur 2 bis 3 Stunden, doch stieg die Entladespannung  $U$  vom Beginn des Einschaltens bis zum Umschlagen in die normale Glimmentladung nur langsam an, siehe Fig. 2. Stromstärke, Druck, Gasart usw. genau wie in Fig. 1.

Für die verschiedenen Gase war die Lebensdauer überraschenderweise sehr verschieden. Beispiel: wirksame Kathode mit  $\text{ZrO}_2$ :  $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ ;  $p \approx 0,5 \text{ Tor}$ .

In durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetem Wasserstoff erreichte die Lebensdauer 40 bis 80 Stunden. War  $\text{P}_2\text{O}_5$  nicht im Entladungsraum, so betrug sie nur 15 Stunden; in Neon etwa 11 Stunden und in Sauerstoff nur wenige Minuten. Bei Sauerstoff trat gleich beim Einschalten Funkenspielen an der Kathode auf. Durch diese Mikrolichtbogen wird allem Anschein nach die Aquadag- und Oxydschicht angegriffen, so daß die Spannung schnell bis zur normalen Glimmentladung steigt. Die beobachtete Abhängigkeit der

Lebensdauer von der Gasart beruht auf diesem Einfluß des Sauerstoffes. In Wasserstoff wird der aus den Gefäßwänden und Elektroden frei werdende Sauerstoff besonders in Gegenwart von  $P_2O_5$  bei der Entladung zu  $H_2O$  gebunden und dieses durch das  $P_2O_5$  sofort aus der Entladung entfernt. Anders ist das bei Neon, Argon, Helium usw. Dort wird das Gas während

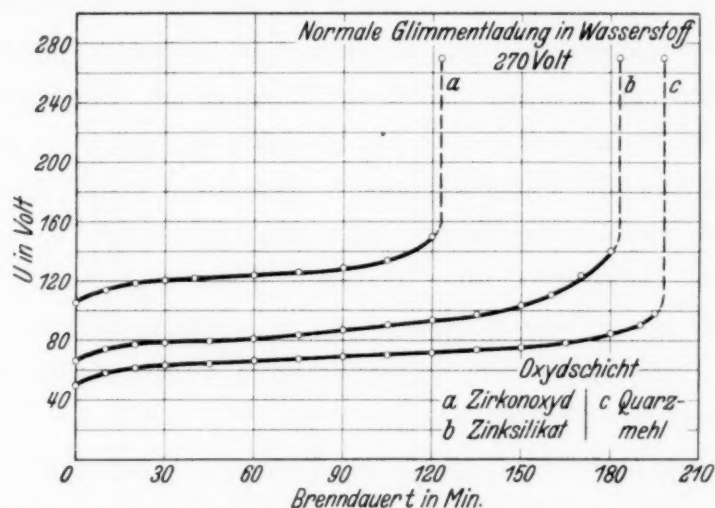


Fig. 2. Eiselektrode + Halbleiter + Oxydschicht.  $F = 10 \text{ cm}^2$ ;  $J = 10 \text{ mA}$ ;  $p \approx 0,5 \text{ Tor}$  durch  $P_2O_5$  getrockneter Wasserstoff. Elektrodenabstand  $d = 3 \text{ cm}$ .

der Entladung immer mehr durch Sauerstoff verunreinigt und dadurch die Abnahme der Wirksamkeit der Kathode beschleunigt.

Das Auftreten von Sauerstoff wurde auch durch Spektralaufnahmen festgestellt. Z. B. wurde eine wirksame Kathode in Wasserstoff einer Dauereinschaltung unterworfen und nach je 10 Minuten Brenndauer unter gleichen Aufnahmeverhältnissen jedesmal eine Spektralaufnahme gemacht. Es zeigten sich in den Spektrogrammen die Sauerstofflinien, die am Anfang intensiv waren und mit der Dauer der Entladung, dadurch, daß der Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserstoff zu  $H_2O$  gebunden wurde, immer mehr verschwanden. Um eine Täuschung auszuschließen, wurde in den Rezipienten von 0,5 Tor Wasserstoffdruck Sauerstoff vom Partialdruck 0,05 Tor eingelassen und hierauf wieder alle 10 Minuten ein Spektrogramm auf dieselbe Platte aufgenommen. Sofort erschienen wieder die Sauerstofflinien, die ebenso mit der Dauer der Entladung lichtschwächer wurden. Beim Einlassen des Sauerstoffs trat ebenso leichtes Funkenspiel an der Kathode auf, das mit der Reinigung des Wasserstoffs immer mehr zurücktrat.

## II. Methode zur Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit.

Durch Sondenmessungen konnte die Energie der aus der Oxydschicht austretenden Elektronen nicht bestimmt werden. Wenn auch feststeht,



daß bei der Spritzentladung die Elektronen mindestens mit 20 e-Volt austreten müssen, da sonst nicht genügend positive Ionen erzeugt werden konnten, so interessiert doch in erster Linie die absolute Geschwindigkeit der herausspritzenden Elektronen. Daß bei der Spritzentladung die Elektronengeschwindigkeit mit zunehmender Spannung Kathode—Anode bei Dauereinschaltung ansteigt, wurde durch folgenden Versuch festgestellt.

Wirksame Kathode mit Aquadagüberzug und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $J = 10 \text{ mA} = \text{const}$ ;  $p = 0,5 \text{ Tor} = \text{const}$ ; trockener Wasserstoff. Bei eingeschalteter Entladung wurde die Anode so weit der Kathode genähert, bis die Anodenglimmhaut verschwand. Dieser gemessene Abstand  $d$  wuchs mit steigender Entladungsspannung  $U$ , ein Kennzeichen dafür, daß die Geschwindigkeit der austretenden Elektronen mit steigender Spannung größer wird.

Es gibt nun u. a. zwei Möglichkeiten, die Elektronengeschwindigkeit zu bestimmen: 1. die magnetische Ablenkung; 2. vergleichende Reichweitebestimmung mit einer Glühentladung.

Der Weg, die Geschwindigkeit der Elektronen aus ihrer Ablenkung durch ein Magnetfeld zu bestimmen, erwies sich als schwer durchführbar.

Bei der Spritzentladung hat die Entladung auch schon in Molekulargasen einen diffusen Charakter. Dies ist auch zu erwarten, da die Oxydschicht keine zusammenhängende Fläche ist, sondern aus einzelnen Isolatorstückchen besteht. Nach v. Hippel vermögen in ein Kristall eingebrachte fremde Elektronen beim Anlegen eines Feldes innerhalb bestimmter Kristallrichtungen zu strömen. Also ist die Richtung der austretenden Elektronen abhängig von der Lage der Strömungsbahnen in den Isolatorstückchen<sup>1)</sup>. Die magnetische Ablenkung einer solchen diffusen Entladung ist wohl zu erkennen, jedoch hat eine Ausmessung wenig Aussicht auf Exaktheit. Hierzu kommt noch, daß durch magnetische Ablenkung die Strömungsverhältnisse weitgehend geändert werden, was sich in einer entsprechenden Änderung der Entladungsspannung zeigte.

Nachdem orientierende Versuche die Aussichtslosigkeit, mit dieser Methode genaue Werte zu erhalten, gezeigt hatten, wurde versucht, die Geschwindigkeit durch vergleichende Reichweitebestimmung mit einer Glühelktronenentladung festzustellen. Der Grundgedanke ist folgender. Zwischen einen glühenden Wolframdraht als Kathode und der Anode werden bei konstant gehaltenem Emissionsstrom mit Hilfe der Unterheizung des Glühdrahtes verschiedene Beschleunigungsspannungen gelegt und die Anode so weit der Kathode genähert, bis jedesmal die Anoden-

<sup>1)</sup> A. v. Hippel, ZS. f. Elektrochem. **39**, 506, 1933.

glimmhaut verschwindet. Das Verschwinden der Anodenglimmhaut ist die Folge davon, daß so viel Elektronen mit Ionisierungsenergie vor der Anode ankommen, daß eine beschleunigende Spannung zur Erzeugung der benötigten Mengen positiver Ionen überflüssig wird. Der Anodenabstand, bei der die Anodenglimmhaut verschwindet, gibt also die Ionisierungsreichweite der von der Kathode ausgehenden und unmittelbar vor der Kathode durch die angelegte Spannung beschleunigten Elektronen.  $U$  entspricht dann die Elektronengeschwindigkeit in e-Volt und Abstand  $d$  die Reichweite. Man erhält so  $U$  in e-Volt als Funktion vom Abstand Anode—Kathode. Hierauf wird der Strom der Spritzentladung auf den gleichen Wert

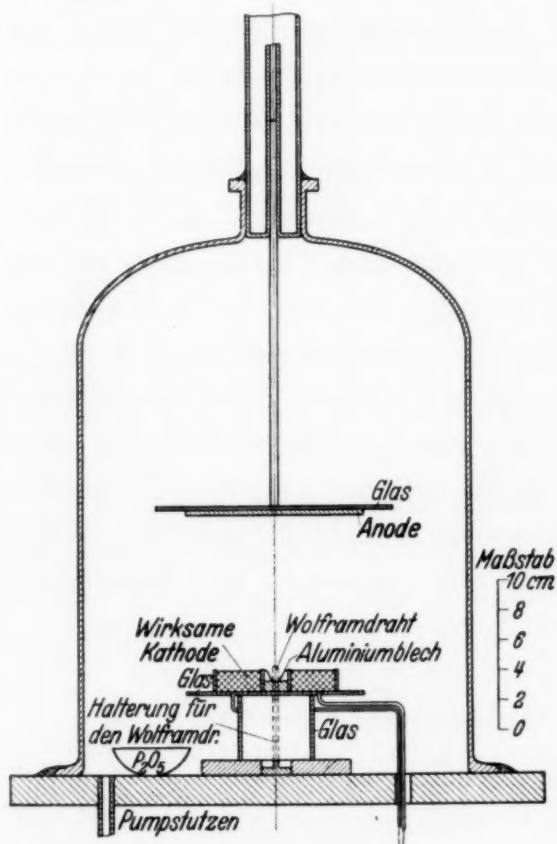


Fig. 3 a.

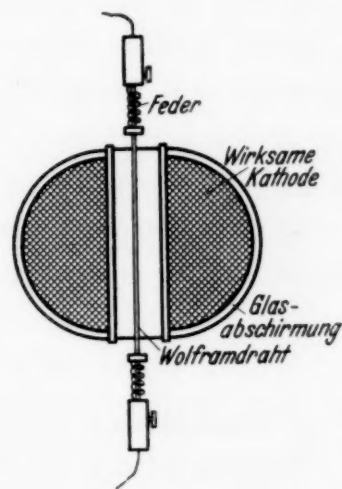


Fig. 3 b.

Fig. 3 a und b. Versuchsanordnung.

eingestellt, wie zuvor der Strom vom Glühdraht zur Anode und die Anode wieder so weit der Kathode genähert, bis die Anodenglimmhaut verschwindet. Dabei bleibt der Heizstrom des Glühdrahtes eingeschaltet, damit die gleiche Temperaturverteilung im Gas vorliegt, wie bei dem ersten Versuch. Für diesen Abstand erhält man dann aus der jedesmal neu aufgenommenen Eichkurve für die Glühelektronenentladung die Geschwindigkeit der aus der Kathodenoberfläche austretenden Elektronen in e-Volt.

Zwischen den beiden Entladungen besteht der Unterschied, daß bei der Spritzentladung die Elektronen in der Kathode beschleunigt werden, also mit voller Geschwindigkeit in den Entladungsraum treten, während

sie bei der Glühkathodenentladung erst im Entladungsraum ihre Geschwindigkeit erhalten. Die Dicke der Zone, in der diese Beschleunigung erfolgt, läßt sich mit Hilfe der Langmuirschen Sondentheorie berechnen. Eine derartige Rechnung ergab, daß die Zone bei den gewählten Versuchsbedingungen so dünn ist, daß bei den angewandten Gasdrücken in ihr eine merkliche störende Anzahl von Zusammenstößen noch nicht vorkommt, wobei die hohe Temperatur von  $2000^{\circ}$  in der unmittelbaren Nähe der Glühkathode sehr günstig wirkt, weil sie den Gasdruck weitgehend verringert. Hierzu kommt noch, daß durch die Zusammenstöße die Reichweite der von der Glühkathode kommenden Elektronen verringert, durch die höhere Temperatur vergrößert wird. Beide Einflüsse arbeiten also gegeneinander und heben sich größtenteils auf, so daß der übrigbleibende Fehler gering ist.

Fig. 3a zeigt die Versuchsanordnung, 3b die Aufsicht auf die Kathodenanordnung: Die mit der Oxydschicht überzogene Kathode ist bis auf die Stirnfläche mit Glas oder Glimmer umhüllt, um auch bei hohen Spannungen nur die Spritzentladung an der Stirnfläche zu erhalten. Zwischen den beiden Hälften ist der Wolframdraht von 0,3 mm Dicke ausgespannt. Federn an den beiden Enden vermeiden den bei glühenden Fäden sonst auftretenden Durchhang. Die Anode kann mit einem Drehschliff gehoben und gesenkt werden, wobei die Entfernung mit Hilfe eines am Schliff befestigten Teilkreises abgelesen wird. Zur Trocknung des Wasserstoffs befindet sich in einer Porzellanschale  $P_2O_5$ .

### III. Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen.

a) *Oxydschicht Zirkonoxyd.* Eine Ocelitscheibe von 50 Ohm bei 5 Volt (der Widerstand der Ocelitscheiben ist spannungsabhängig),  $F = 25 \text{ cm}^2$ , wurde mit Zirkonoxyd eingerieben und in Wasserstoff vom Druck  $p \approx 0,4 \text{ Tor}$  einer Dauereinschaltung unterworfen. Für jeden Spannungswert wurde die Elektronengeschwindigkeit mehrmals bestimmt. Tabelle 1a enthält die Mittelwerte aus der großen Zahl der Meßpunkte. Die einzelnen Werte streuten um 5%. Diese Methode ermöglicht also eine ziemlich genaue Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit. Eine nochmalige Bestimmung von  $e$  als Funktion von  $U_{\text{ges}}$  mit einer neu eingeriebenen Ocelitscheibe gab dieselben Werte, siehe Tabelle 1b.

Fig. 4 zeigt  $e$  in e-Volt als Funktion der Gesamtspannung  $U_{\text{ges}}$ .

Es ergibt sich die überraschende Tatsache:

1. Die Elektronengeschwindigkeit steigt mit der Entladungsspannung linear an.

2. Die Ausbeute an Elektronen ist überraschend hoch. Bei 300 Volt Gesamtspannung treten z. B. die Elektronen mit einer Geschwindigkeit von 235 e-Volt aus der Kathodenoberfläche aus; Ausbeute also 78%.

Tabelle 1a.  
 $J = 10 \text{ mA}$ .  
 $J_{\text{emission}} = 10 \text{ mA}$ .

$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt	$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt
107	63	245	191
113	67	267	210
123	76	277	220
131	85	289	229
143	92	314	248
155	104	326	257
161	111	335	268
169	115	350	283
178	125	365	294
200	142	380	303
224	168	392	309
237	182	397	315

Tabelle 1b.  
 $J = 10 \text{ mA}$ .  
 $J_{\text{emission}} = 10 \text{ mA}$ .

$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt
83	41
102	61
111	67
123	77
138	90
153	106
165	113
177	126
190	137
209	154
230	174
248	185
280	215

Der Abszissenabschnitt  $b$  beträgt 36 Volt. In diesen 36 Volt ist teils der Spannungsverbrauch im Halbleiter, teils der in dem eingeriebenen Zirkonoxyd enthalten. Die Gerade erfüllt die Gleichung:

$$e = (U_{\text{ges}} - b) \frac{a}{b} = (U_{\text{ges}} - 36) \cdot 0,89 \quad [\text{e-Volt}].$$

Der Wirkungsgrad der Elektronenspritzentladung nähert sich also dem Wert 90%.

Der Spannungsverbrauch der Ocelitscheibe bei der Spritzentladung ist nicht einmal annähernd zu ermitteln, da er von der Temperatur, der Gasbeladung, der Oberflächenbeschaffenheit und anderem mehr abhängt. Messungen, die im hiesigen Institut von Herrn

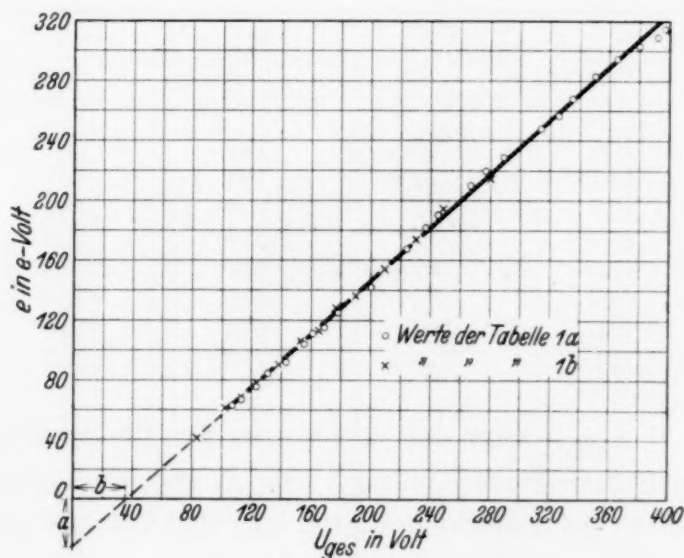


Fig. 4. Ocelitscheibe mit Zirkonoxyd eingerieben.  
 $F = 25 \text{ cm}^2$ ;  $J = 10 \text{ mA}$ ;  $p \approx 0,4 \text{ Tor}$  durch  $\text{P}_2\text{O}_5$   
 getrockneter Wasserstoff.



W. Lehmann an Ocelitscheiben der Firma Conradty, Nürnberg, gemacht wurden, ergaben je nach den Versuchsbedingungen Widerstands- und Spannungswerte, die um 200 bis 300% streuten.

Des weiteren wurde die Stirnfläche einer Eisenelektrode mit Aquadag überzogen und darauf eine Schicht  $\text{ZrO}_2$  gebracht, sonst wie vorher. Es ergaben sich folgende Werte:

$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt	$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt
97	87	107	94
103	90	120	105

Der Versuch konnte aus folgendem Grunde nicht zu Ende geführt werden. Wurde die Spritzentladung eingeschaltet, so schlugen sich Teile der verhältnismäßig lose auf der Aquadagschicht liegenden Zirkonoxyschicht auf den Wolframdraht nieder. Dieser Wolframdraht bildete dann mit dem festhaftenden  $\text{ZrO}_2$  eine Art Oxydkathode. Auch durch längeres Brennen des Drahtes war es nicht möglich, die störende Oxydschicht zu beseitigen und eine stabile Emission zu erhalten.

Es wurde daher als Oxyd  $\text{Al}_2\text{O}_3$  genommen.

b) *Oxydschicht Aluminiumoxyd.* Ocelitscheibe 50 Ohm bei 5 Volt;  $F = 25 \text{ cm}^2$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingerieben;  $J = 10 \text{ mA}$ ; Wasserstoffdruck  $p = 0,4 \text{ Tor}$ . In Tabelle 2 sind die Mittelwerte für  $e$  und  $U_{\text{ges}}$  enthalten.

Tabelle 2.

$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt	$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt	$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt
106	60	181	124	277	174
113	72	191	131	302	192
119	71	201	139	312	198
130	79	209	138	322	204
140	87	216	146	330	207
150	96	230	154	339	210
160	106	244	162	345	214
171	116	259	167	352	220

Fig. 5 zeigt das Anwachsen der Elektronengeschwindigkeit mit wachsender Gesamtspannung.  $e$  steigt erst proportional mit  $U_{\text{ges}}$ . Bei 180 Volt biegt die Gerade um und von 210 Volt an steigt  $e$  wieder proportional mit  $U_{\text{ges}}$ .

Diese verschiedenen Steilheiten der Kurvenäste können vielleicht folgendermaßen erklärt werden. Das Aluminiumoxyd ist auf der Stirn-

fläche der Ocelitscheibe eingerieben, wobei sicherlich nur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner bis zu ganz bestimmter Dicke auf dem Ocelit haften bleiben. Bis 180 Volt sind diese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner voll wirksam. Ist die Gesamtspannung bei der Dauereinschaltung über 180 Volt gestiegen, so haben die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner an Wirksamkeit verloren. Demzufolge muß sich in unmittelbarer Nähe der Oxydoberfläche von selbst ein zusätzliches Feld bilden, welches die austretenden Elektronen auf die erforderliche Geschwindigkeit beschleunigt. Die prozentuale Ausbeute wird dabei, wie es ja auch bei der normalen Glimmentladung der Fall ist, kleiner werden. Daß dieser Effekt nicht auch bei  $\text{ZrO}_2$  eintritt, liegt vielleicht an der verschiedenartigen Wirksamkeit beider Oxyde.

Aluminiumoxyd auf Aquadagschicht:  $F = 25 \text{ cm}^2$ ;  $J = \text{const}$ ;  $p \approx 0,4 \text{ Tor}$ .

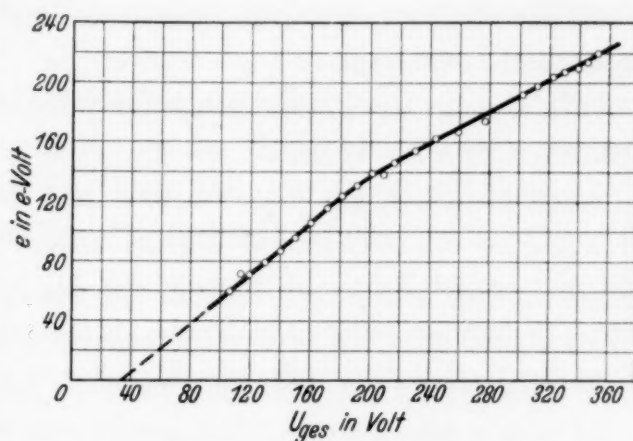


Fig. 5. Ocelitscheibe mit Aluminiumoxyd eingerieben.  $F = 25 \text{ cm}^2$ ;  $J = 10 \text{ mA}$ ;  $p \approx 0,4 \text{ Tor}$  durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Wasserstoff.

Tabelle 3.

$J = 5 \text{ mA}$		$J = 10 \text{ mA}$		$J = 15 \text{ mA}$	
$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt	$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt	$U_{\text{ges}}$ Volt	$e$ e-Volt
80	73	87	79	90	76
92	84	91	84	104	90
102	92	100	89	114	97
120	109	110	97	127	108
140	126	125	111	145	125
153	138	143	125	155	138
166	154	152	136	169	154
183	170	164	150	177	161
199	183	173	158	196	183
213	196	192	178	201	189
224	208	210	194	220	203
237	220	222	206	220	214
259	243	234	220	246	231
278	259	243	225	255	237
291	273	260	244	264	249
302	282	274	258	272	256
		292	274	283	268
		302	284		
		320	300		

Es wurde die Elektronengeschwindigkeit als Funktion der Gesamtspannung bei verschiedenen Stromstärken bestimmt, wobei, um richtige Werte zu erhalten, der Emissionsstrom der Glimmentladungsstromstärke stets gleich sein muß.

Fig. 6 zeigt die Elektronengeschwindigkeit als Funktion der Gesamtspannung für  $J = 10$  mA.

$e$  steigt linear mit  $U_{\text{ges}}$  an, hat nicht den Knick wie bei Fig. 5. Dies ist auch zu erwarten. Auf die Aquadagschicht war das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gestreut und nicht verrieben; also müssen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner bis zu einer größeren Dicke vorhanden sein. Die Werte für  $J = 5$  mA und  $J = 10$  mA ergeben ebenfalls Gerade, nur mit verschiedener Neigung zur Abszissenachse.

Für die drei Stromstärken lassen sich die Formeln aufstellen:

$$J = 5 \text{ mA: } e = (U_{\text{ges}} - 4) \cdot 0,94 \text{ e-Volt;}$$

$$J = 10 \text{ „: } e = (U_{\text{ges}} - 8) \cdot 0,96 \text{ „;}$$

$$J = 15 \text{ „: } e = (U_{\text{ges}} - 15) \cdot 0,995 \text{ „.}$$

Mit Aquadag als Unterlage erreicht der Wirkungsgrad der Spritzentladung 95 bis 99%.

Der Spannungsverlust im Halbleiter und in der Oxydschicht wird mit zunehmender Stromstärke größer, doch wird gleichzeitig die Ausbeute besser, d. h. mit zunehmendem  $J$  verlaufen die Geraden immer steiler.

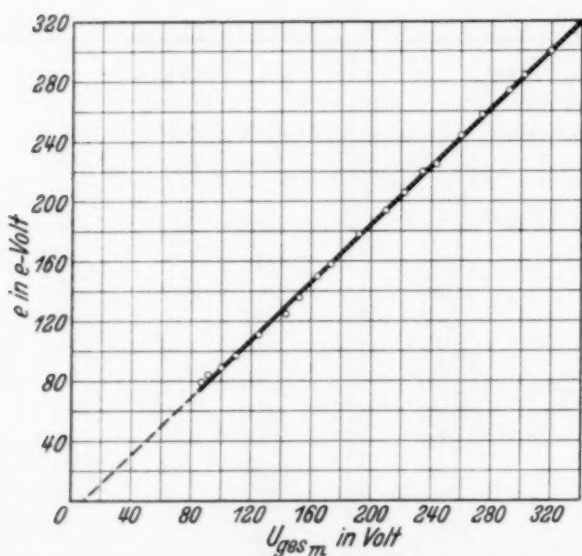


Fig. 6. Eisenelektrode + Aquadag + Aluminiumoxyd.  $F = 25 \text{ cm}^2$ ;  $J = 10 \text{ mA}$ ;  $p \approx 0,4 \text{ Tor}$  durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Wasserstoff.

Dies ist auch aus naheliegenden Gründen anzunehmen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner sind auf ihrer Unter- und Oberfläche verschieden geladen. Ein gewisser teilweiser Ausgleich der Ladungen tritt bestimmt auf. Dieser Teil geht also für die Bildung des Beschleunigungsfeldes verloren. Mit wachsender Stromstärke werden die durch Ausgleich verlorengelassenen Ladungen prozentual immer weniger ins Gewicht fallen, die Ausbeute muß demnach mit

wachsender Stromstärke immer besser werden. Erstaunlich ist, daß die Elektronen mit einer Geschwindigkeit aus der Oxydschicht heraus-spritzen, die in Volt gemessen nahezu der Gesamtspannung entspricht.

Theoretisch ist nach von Hippel eine solche Ausbeute möglich, jedoch ist bei einer Glimmentladung eine solche Ausbeute völlig neuartig. Eine Klärung der Verhältnisse läßt sich eventuell dadurch erzielen, daß man Geschwindigkeitsbestimmungen bei Verwendung verschiedener Korngrößen der Oxyde vornimmt. Nach der vorläufigen Auffassung über den Mechanismus der Elektronenbeschleunigung bei der Spritzentladung dürfte das lineare Anwachsen von  $e$  in Volt bei desto kleinerer Gesamtspannung aufhören, je kleiner die Korngröße der Oxydschicht ist.

Des weiteren wird angenommen, daß sich vor der wirksamen Kathodenoberfläche ein zusätzliches Feld ausbildet, also eine Art Kathodenfall entsteht, wenn die Oxydschicht bei Dauereinschaltung an Wirksamkeit verliert. Dasselbe tritt auch ein, wenn der Gasdruck so weit vermindert wird, daß die positiven Ionen nicht mehr ausreichen, um diejenigen Elektronen zu neutralisieren, die eine so geringe Geschwindigkeit erhalten, daß sie in der Oberfläche eine Ladung hervorrufen, die das Feld abschirmt. Mit diesem zusätzlichen Feld läßt sich der Knick in der Kurve 5 erklären.

Anders ist es bei der Kurve in Fig. 6. Hier erscheint bei  $U_{\text{ges}} = 200\text{ Volt}$  eine Art Dunkelraum, der bei 300 Volt Gesamtspannung etwa 10 mm dick ist. Trotzdem steigt  $e$  weiter linear an. Optisch ist dieser Dunkelraum von dem der normalen Glimmentladung verschieden. Man sieht aus der Kathodenoberfläche Elektronen herausspritzen, die Leuchtintensität ist aber gering. Treten z. B. die Elektronen mit 250 Volt aus, so wird infolge der bei großen Elektronengeschwindigkeiten abfallenden Anregungsfunktion die Leuchtintensität gering sein und erst dann ein Maximum erreichen, wenn die Elektronen auf ihrem Fluge so viel an Geschwindigkeit eingebüßt haben, daß die Anregungsfunktion ihr Maximum erreicht.

#### *Zusammenfassung.*

1. Für die „kathodenfallfreie Glimmentladung“ wird der kürzere Ausdruck „Spritzentladung“ vorgeschlagen.
2. Wird eine wirksame Kathode einer Spritzentladung einer Dauereinschaltung unterworfen, so steigt mit wachsender Zerstörung der wirksamen Oxydschicht die Spannung an. Die Lebensdauer der Schicht beträgt bis 70 Stunden.
3. Wird eine wirksame Kathode eingeschaltet, so wird Sauerstoff frei, der die Zerstörung der Schicht beschleunigt. Aufgenommene Spektrogramme lassen das Auftreten von Sauerstofflinien erkennen.



4. Bei geeigneter Herstellung der Schicht ist das Umschlagen in die normale Glimmentladung bei beendeter Wirksamkeit der Oxydschicht deutlich zu erkennen.

5. In Wasserstoff ist die Lebensdauer am größten, wenn der frei werdende zu  $\text{H}_2\text{O}$  gebundene Sauerstoff durch  $\text{P}_3\text{O}_5$  sofort beseitigt wird. In Sauerstoff beträgt sie nur einige Minuten. In Edelgasen verringert der aus den Gefäßwänden und Elektroden austretende Sauerstoff die Lebensdauer.

6. Die Elektronenenergie ist sehr hoch. Bei 300 Volt Gesamtspannung ergeben sich Elektronengeschwindigkeiten, die 280 e-Volt entsprechen.

7. Wird eine Spritzkathode einer Dauereinschaltung unterworfen, so steigt die Geschwindigkeit der aus der Kathode herausspritzenden Elektronen linear mit der Entladungsspannung an.

8. Wie weit die Elektronengeschwindigkeit mit der Gesamtspannung ansteigt, liegt allem Anschein nach an der Korngröße der Oxydschicht und an dem inneren Aufbau der Kristallgitter der verwendeten Oxyde.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze bin ich für das jederzeit fördernde Interesse zu großem Dank verpflichtet. Gleichzeitig danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung der Mittel zur Durchführung der Versuche.

## Induzierte Prädissoziation der $\text{Te}_2$ -Moleküle.

Von V. Kondratjew und A. Lauris in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1934.)

Auf Grund der Untersuchung des Absorptionsspektrums des Tellurdampfes in Anwesenheit von Stickstoff wird festgestellt, daß die Absorptionskoeffizienten der anfänglichen Glieder der Deslandresschen Serien eine selektive Zunahme erleiden, welche mit der durch die Zusammenstöße mit Fremdmolekülen induzierten Dissoziation der angeregten  $\text{Te}_2$ -Moleküle im Zusammenhang gebracht wird. Es wird weiter gezeigt, daß der die Prädissoziation bedingende nicht stationäre Zustand des  $\text{Te}_2$ -Moleküls ein  $^3\Pi_g$ -Zustand sein kann. Nach den neuen und früheren Angaben werden die Potentialenergiekurven für die vier bis jetzt bekannten Elektronenzustände des  $\text{Te}_2$ -Moleküls konstruiert.

Der Ausdruck „induzierte Prädissoziation“ bedeutet die Dissoziation des angeregten Moleküls unter dem Einfluß von äußeren Faktoren. Als solcher Faktor kann z. B. das äußere Magnetfeld oder die Stöße der Moleküle dienen. Die Wirkung dieser beiden Faktoren wurde an Joddämpfen beobachtet. Ihre Rolle besteht in der Durchbrechung dieser oder jener Quantenverbote, weswegen ein angeregtes Molekül aus einem stabilen Zustand in einen der instabilen Elektronenzustände ohne Ausstrahlung übergeht, was eben die Ursache seiner Dissoziation ist. Nach Turner<sup>1)</sup> hängt die Dissoziation eines angeregten Jodmoleküls unter der Wirkung der Stöße von Fremdmolekülen mit der Durchbrechung der Auswahlregel für die Quantenzahl  $J$  ( $\Delta J = 0$ )<sup>2)</sup> zusammen. Die dadurch bedingte Übergangsmöglichkeit des Moleküls in einen instabilen Zustand verringert seine mittlere Lebensdauer im angeregten Zustand. Dies ist die Ursache der Verbreiterung der entsprechenden Energieniveaus. Deshalb haben die Moleküle, welche im Augenblick ihrer Zusammenstöße mit Fremdmolekülen Licht absorbieren, einen größeren Absorptionskoeffizienten im Vergleich mit den isolierten Molekülen, was zu einer gesamten Verstärkung der Absorption des gegebenen Gases führt, welche mit der Zunahme des Druckes des Fremdgases steigt. Diese Tatsache gestattet die Erscheinung der induzierten Prädissoziation mittels einer einfachen Methode der Untersuchung der Absorptionsspektren in Anwesenheit von Fremdgasen, als einer optisch inerten Beimengung, zu untersuchen.

Wie dies besonders anschaulich von Kondratjew und Polak<sup>3)</sup> am Beispiel von Jod gezeigt wurde, äußert sich die induzierte Prä-

<sup>1)</sup> L. Turner, Phys. Rev. **41**, 627, 1932. — <sup>2)</sup>  $J$  ist die Quantenzahl, welche den Gesamtdrehimpuls des Moleküls bestimmt. — <sup>3)</sup> V. Kondratjew u. L. Polak, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 764, 1933.

dissoziation im Absorptionsspektrum in einem Auftreten von selektiven Absorptionsmaxima, die durch mehr oder weniger enge Spektralbezirke begrenzt sind und mit den Gebieten verbunden sind, in denen sich die Kurven der potentiellen Energie des Moleküls, welche seinem stabilen und instabilen Zustand entsprechen, schneiden. Diese Forscher haben auch gezeigt, daß die Wirksamkeit der Zusammenstöße eines angeregten Jodmoleküls mit einem Fremdmolekül im Sinne der Dissoziation des Jodmoleküls praktisch von der Natur des Molekularfeldes des Fremdmoleküls unabhängig ist. Dies kann als ein überzeugender Beweis der Turnerschen Voraussetzungen über die Durchbrechung des Quantenverbotes dienen.

Die induzierte Prädissoziation, die bis jetzt nur am  $J_2$ ,  $Br_2$ <sup>1)</sup>,  $N_2$ <sup>2)</sup> und  $NO$ <sup>3)</sup> nachgewiesen war, ist anscheinend als eine durchaus allgemeine Erscheinung zu betrachten. Deshalb war es von Interesse, sie an anderen Objekten zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurde auch die vorliegende Untersuchung vorgenommen. Als neues Objekt haben wir Tellur gewählt, dessen Absorptionsspektrum eingehend von Rosen<sup>4)</sup> untersucht wurde.

Das feste Tellur wurde in einen kugelförmigen Kolben aus einem schwerschmelzbaren Glas „durobax“ gebracht, welches eine Temperatur oberhalb 700° C aushalten kann. Der Kolben wurde in einen elektrischen Ofen eingesetzt und mittels eines Schliffes mit einer Vakuumanordnung und einem Kolben vereinigt, welcher mit einem inerten Gas gefüllt war. Als solches wurde Stickstoff gewählt, der aus Natriumazid gewonnen wurde. Ein großer Teil der Versuche wurde bei einer Temperatur des Ofens von 620° C angestellt, bei welcher der Druck der  $Te_2$ -Dämpfe 0,0088 mm Hg beträgt. Zwecks Vermeidung der Diffusion der  $Te_2$ -Dämpfe aus der Kugel wurden die Versuche in Anwesenheit von Stickstoff durchgeführt, dessen minimaler Druck 20 mm Hg betrug. Der Maximaldruck von Stickstoff war 450 mm Hg. Bei der Arbeit mit großen Stickstoffdrucken wurde das Gas ( $Te_2 + N_2$ ) vor jedem Versuch während einiger Stunden bei konstanter Temperatur (Versuchstemperatur) gehalten, damit man sicher war, daß das Kugelvolumen mit  $Te_2$ -Dämpfen vollkommen angefüllt ist. Als Lichtquelle diente eine 300 Watt-Projektionskinolampe, deren Licht mit Hilfe von Linsen auf die Kugel, sowie auf den Spalt des Zeiss'schen Spektrographen (Modell für Chemiker) konzentriert wurde. Die Messungen der Absorptionsintensität erfolgten durch Vergleich der

<sup>1)</sup> V. Kondratjew u. L. Polak, ZS. f. Phys. **76**, 386, 1932. —

<sup>2)</sup> J. Kaplan, Phys. Rev. **38**, 373, 1931. — <sup>3)</sup> O. Wulf, Phys. Rev. **46**, 316, 1934. — <sup>4)</sup> B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.



Absorptionsspektren des durch Stickstoff verdünnten Tellurs mit den Spektren, die durch einen Satz von Netzen von verschiedenem Durchsichtigkeitsgrade aufgenommen wurden. Die Spektren wurden mit Hilfe eines Mollschen Mikrophotometers photometriert, wonach die Schwärzungskurven für verschiedene Wellenlängen konstruiert wurden, die den Zentren der Absorptionsbanden von  $\text{Te}_2$  entsprechen. Diese Schwärzungskurven dienten zur Messung der Änderung der Absorptionsintensität von Tellur in Anwesenheit von Stickstoff (siehe Anm. 3, S. 741). Als Maß der Änderung der Absorptionsintensität wurde, wie auch bei den Versuchen von Kondratjew und Polak mit Jod, die Größe

$$\log J/J' = \Delta\mu d \log e$$

genommen, wo  $J$  und  $J'$  die Intensitäten des durch die Kugel durchgegangenen Lichtes bedeuten, wenn diese bzw. mit Dämpfen von Tellur + 20 mm Hg Stickstoff und mit Tellurdämpfen (unter demselben Partialdruck) +  $N$  mm Hg Stickstoff gefüllt war;  $\Delta\mu = \mu' - \mu$  ist die Differenz der Absorptionskoeffizienten beider Gemische,  $d$  die Dicke der absorbierenden Schicht (Kugeldurchmesser), welche 4,5 cm beträgt, und  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Prädissoziationseffektes vom Drucke des Stickstoffs bildete nicht den Gegenstand unserer Arbeit. Deshalb wurden keine systematischen Messungen bei verschiedenen Drucken des letzteren durchgeführt. Wir haben unsere Aufgabe bloß auf das einfache Konstatieren des zu erwartenden Effektes beschränkt.

Ein derartiger Effekt war tatsächlich von uns nachgewiesen worden, wie dies aus der Fig. 1 zu ersehen ist. In dieser Figur sind auf der Abszissenachse die Wellenlängen aufgetragen, welche den Absorptionsbanden von Tellur entsprechen, wobei auch die Banden selbst wiedergegeben sind, welche drei Deslandressche Serien bilden ( $0 \rightarrow v'$ ,  $1 \rightarrow v'$  und  $2 \rightarrow v'$ ), und auf der Ordinatenachse die Größen  $\Delta\mu d \log e$  für jede Bande. Dabei sind durch Kreuzchen die Werte dieser Größen für die Serie  $0 \rightarrow v'$  vermerkt, durch weiße Kreischen für die Serie  $1 \rightarrow v'$  und durch schwarze für die Serie  $2 \rightarrow v'$ . Aus der Kurve der Fig. 1 sehen wir klar, daß die Größe  $\Delta\mu$ , welche innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen im Intervall  $v' = 24-8$  konstant ist, von  $v' = 7$  in der Richtung der kleineren  $v'$  rasch zu steigen beginnt. Diese selektive Änderung des Absorptionskoeffizienten spricht gemäß dem Obenerwähnten für die induzierte Prädissoziation der angeregten Tellurmoleküle, welche sich auf tiefen Energieniveaus befinden.

Die Möglichkeit der Prädissoziation des  $\text{Te}_2$ -Moleküls folgt aus der Tatsache, daß die Anregungsenergie, welche mit dem zu betrachteten

Spektrum verbunden ist, größer als die Dissoziationsenergie ist. In der Tat beträgt nach den Angaben von Rosen (l. c.) die Anregungsenergie  $E = 22\,671\text{ cm}^{-1} = 64,3\text{ kcal}$ . Die Dissoziationsenergie von Tellur können wir aus den folgenden Daten berechnen. Durch Extrapolieren der Schwingungsniveaus des angeregten Moleküls bis zur Konvergenzgrenze nach den Rosenschen Daten erhalten wir für die Dissoziationsenergie des angeregten Moleküls  $D' = 6630\text{ cm}^{-1} = 18,8\text{ kcal}$ . Ferner finden

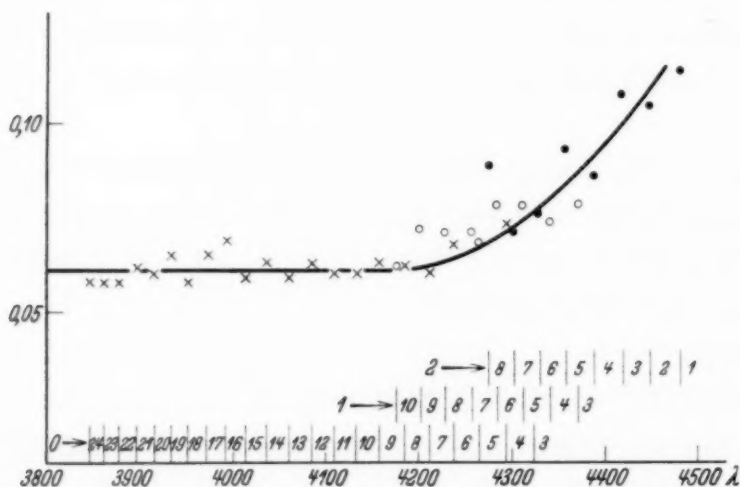


Fig. 1.

wir gemäß der bekannten Beziehung  $E + D' = D + A$ , wo  $D$  die Dissoziationsenergie eines normalen Moleküls und  $A$  die Energie des angeregten Te-Atoms sind,  $D + A = 83,1\text{ kcal}$ . Unter der Annahme, daß das angeregte  $\text{Te}_2$ -Molekül in  $\text{Te}({}^3P_2) + \text{Te}({}^1D_2)$  dissoziiert, wie dies im Falle von  $\text{O}_2$  und  $\text{S}_2$ , die dem  $\text{Te}_2$  analog sind, stattfindet, können wir setzen  $A = {}^1D_2 - {}^3P_2$ . Diese Größe beträgt gemäß den Daten von McLennan und Crawford<sup>1)</sup>  $A = 10\,559\text{ cm}^{-1} = 29,9\text{ kcal}$ , woraus wir  $D = 53,2\text{ kcal}$ , d. h.  $E > D$  finden.

Die gewöhnliche Prädissoziation im Tellur wurde von Hirschlaff<sup>2)</sup> nachgewiesen, mit der Grenze von etwa  $\lambda\,3895\text{ Å}$ , was  $v' = 21$  entspricht. Unter der Annahme, daß als normaler und angeregter Zustand des  $\text{Te}_2$ -Moleküls, analog  $\text{O}_2$  und  $\text{S}_2$  bzw. die Zustände  ${}^3\Sigma_g^-$  und  ${}^3\Sigma_u^-$  gelten, hat Hirschlaff gezeigt, daß der instabile Zustand, welcher die Prädissoziation von  $\text{Te}_2$  bedingt, der Zustand  ${}^3\Pi_u$  ist, welcher aus den normalen Zuständen der Te-Atome entsteht.

<sup>1)</sup> J. C. McLennan u. M. J. Crawford, Nature **124**, 834, 1929. —

<sup>2)</sup> E. Hirschlaff, ZS. f. Phys. **75**, 315, 1932; siehe auch B. Rosen, l. c. S. 127.

Infolge der Nichtübereinstimmung der Grenzen der gewöhnlichen und der induzierten Prädisssoziation ( $v' = 21$  und  $v' = 7$ ) kann der Zustand, welcher die induzierte Prädisssoziation bedingt, nicht der Zustand  ${}^3\Pi_u$  sein. Dies folgt auch aus der Tatsache, daß der Übergang  ${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Pi_u$  kein verbotener Übergang ist. Welcher Zustand des  $\text{Te}_2$ -Moleküls kann also für die induzierte Prädisssoziation verantwortlich sein? Nach Christy und Naude<sup>1)</sup> entstehen aus den normalen Zuständen der Te-Atome die folgenden Zustände des  $\text{Te}_2$ -Moleküls:

$$\begin{array}{cccccc} {}^1\Delta_g & {}^1\Pi_g & {}^1\Pi_u & {}^1\Sigma_g^+ & {}^1\Sigma_g^+ & {}^1\Sigma_u^- \\ {}^3\Delta_u & {}^3\Pi_u & {}^3\Pi_g & {}^3\Sigma_u^+ & {}^3\Sigma_u^+ & {}^3\Sigma_g^- \\ {}^5\Delta_g & {}^5\Pi_g & {}^5\Pi_u & {}^5\Sigma_g^+ & {}^5\Sigma_g^+ & {}^5\Sigma_u^- \end{array}$$

von welchen der Zustand  ${}^3\Sigma_g^-$  gemäß der obenerwähnten Voraussetzung über die Identität der Elektronenstrukturen der Moleküle  $\text{Te}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{S}_2$  der normale Zustand  $\text{Te}_2$  ist. Von den 17 übrigen Termen kombiniert unter Durchbrechung der Auswahlregel  $\Delta J = 0$  mit dem Terme des angeregten Moleküls nur ein Term  ${}^3\Pi_g$ . Deshalb ist es höchst wahrscheinlich, daß der instabile Zustand des Moleküls  $\text{Te}_2$ , welcher seine induzierte Prädisssoziation bedingt, gerade der Zustand  ${}^3\Pi_g$  ist. Die Kurve der potentiellen Energie, die diesem Zustand entspricht, muß in der Nähe des Minimums der Kurve des angeregten Zustandes  ${}^3\Sigma_u^-$  verlaufen, wie dies aus der Lage des Gebietes der induzierten Prädisssoziation von  $\text{Te}_2$  folgt (siehe Fig. 1).

Es sei noch betont, daß die Anwesenheit einer derartigen Abstoßungskurve auch von Heil<sup>2)</sup> vorausgesetzt wurde, welcher den Einfluß der Beimengungen auf das Spektrum der Tellurfluoreszenz beobachtet hat. Höchstwahrscheinlich ist die von Heil beobachtete Auslöschung der Fluoreszenz von  $\text{Te}_2$ , sowie die induzierte Prädisssoziation durch ein und denselben Übergang bedingt, d. h. gemäß unserer Annahme durch den Übergang  ${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Pi_g$ . Durch den Vergleich der Auslöschung der Fluoreszenz von  $\text{S}_2$ ,  $\text{Se}_2$  und  $\text{Te}_2$  durch Helium kommt Heil zu dem Schluß, daß die Abstoßungskurve, welche die Auslöschung der Fluoreszenz von  $\text{Te}_2$  bedingt, ohne die Kurve des angeregten Zustandes zu schneiden, in einer genügenden Nähe vom Minimum der letzteren verläuft. Wie wir schon oben gesehen haben, folgt dies auch aus unseren Versuchen.

Das oben Gesagte zusammenfassend, können wir alle bis jetzt bekannten Zustände des  $\text{Te}_2$ -Moleküls durch die Kurven der potentiellen Energie

<sup>1)</sup> A. Christy u. S. M. Naude, Phys. Rev. **37**, 903, 1931. — <sup>2)</sup> O. Heil, ZS. f. Phys. **74**, 18, 1932.



darstellen, welche in Fig. 2 gezeigt sind. Bei der Konstruktion dieser Kurven haben wir die oben berechneten Werte der Größen  $D'$ ,  $D$  und  $E$  benutzt, sowie den Wert des Gleichgewichtszustandes zwischen den Kernen in einem normalen  $\text{Te}_2$ -Molekül, welche von Przeborski<sup>1)</sup> auf Grund der

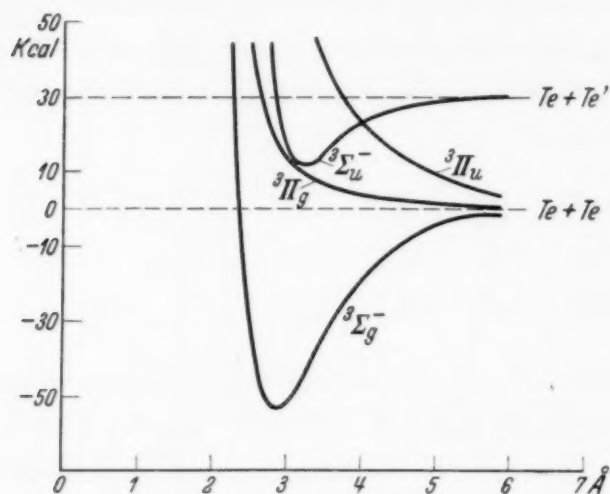


Fig. 2.

Analyse der Feinstruktur der  $\text{Te}_2$ -Banden,  $r_0'' = 2,87 \text{ \AA}$ , gefunden wurde. Diese Größe wurde für das angeregte Molekül  $\text{Te}_2$  von uns nach der bekannten Formel von Morse<sup>2)</sup> aus den Daten von Rosen (l. c.) berechnet:

$$r_0' = r_0'' \sqrt[3]{\frac{\omega_0''}{\omega_0'}} = 3,20 \text{ \AA}.$$

Zum Schluß möchten wir noch auf die große Bedeutung hinweisen, welche

die Untersuchung der Erscheinung der induzierten Prädissoziation für das Auffinden und die Feststellung der Elektronenniveaus der Moleküle hat, insbesondere derjenigen Niveaus, welche den instabilen Molekülzuständen entsprechen und welche besonders schwer einer experimentellen Untersuchung unterworfen werden können.

Leningrad, Institut für chemische Physik, Laboratorium elementarer Vorgänge, den 10 Oktober 1934.

<sup>1)</sup> A. Przeborski, ZS. f. Phys. **63**, 28, 1930. — <sup>2)</sup> Ph. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

## Zur Theorie des Galtonschen Brettes.

Von **Günther Schulz** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1934.)

Die Theorie des Galtonschen Brettes, die als Wahrscheinlichkeiten für den Links- und Rechtslauf der Kugel an einem Nagel  $q_0 = q_1 = 1/2$  ansetzt, ist nicht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die für große Nagelreihenanzahl zwar auch Annäherung an eine Gaußsche Verteilungskurve zeigen, aber mit einer Streuung, die wesentlich größer als die zu erwartende ist. Die Annahme einer symmetrischen Matrix von Übergangswahrscheinlichkeiten in der Formel für das Summenproblem der zugehörigen *Markoffschen Kette* gibt eine befriedigende statistische Erklärung der beobachteten Erscheinungen.

In der Wahrscheinlichkeitsrechnung benutzt man zur Demonstration der Bernoullischen Verteilung

$$W_n(x) = \binom{n}{x} q_0^{n-x} q_1^x \quad (1)$$

das sogenannte Galtonsche Brett, dessen Aufbau hier als bekannt vorausgesetzt werde<sup>1)</sup>. In Gleichung (1) bedeutet  $W_n(x)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei  $n$ -maliger Wiederholung einer Alternative mit den Merkmalen 0 oder 1, denen die Grundwahrscheinlichkeiten  $q_0$  bzw.  $q_1$  zukommen,  $x$ -mal das Merkmal 1 und  $(n - x)$ -mal das Merkmal 0 auftritt.  $W_n(x)$  kann auch als Wahrscheinlichkeit, in  $n$  Ziehungen die Zahl  $x$  als *Summe* der Merkmale zu erhalten, gedeutet werden.

Das Galtonsche Brett habe  $n$  Nagelreihen und dementsprechend  $n + 1$  mit den Nummern  $0, 1, 2, \dots, n$  bezeichnete Auffangrillen für die Kugeln. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Kugel nach dem Durchlaufen der  $n$  Nagelreihen in die Rille mit der Nummer  $x$  gerät, ist  $W_n(x)$ , was sich leicht zeigen läßt, indem man dem Linkslauf das Merkmal 0 und dem Rechtslauf das Merkmal 1 zuordnet. Läßt man  $N$  Kugeln hinunterlaufen, dann ist

$$\mathfrak{E}(N_x) = N W_n(x) \quad (2)$$

der Erwartungswert für die in der Rille mit der Nummer  $x$  anzutreffende Kugelanzahl. Bei genügend großen Werten von  $n$  zeigt das Brett sehr gut

---

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei R. v. Mises, Vorlesungen aus dem Gebiete der angewandten Mathematik, I. Bd.: Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig und Wien 1931. S. 144–146. Auf dieses Buch sei auch wegen der hier benutzten wahrscheinlichkeitstheoretischen Begriffe verwiesen.

die Konvergenz der Verteilung gegen die Gaußsche Verteilungskurve, entsprechend dem asymptotischen Ausdruck für großes  $n$ :

$$W_n(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi s^2}} e^{-\frac{(x-b)^2}{2s^2}}. \quad (3)$$

Hierbei sind

$$b = n q_1, \quad s^2 = n q_0 q_1 \quad (4)$$

Mittelwert und Streuung der Verteilung. Bei einem gut gearbeiteten und richtig aufgestellten Brett wird stets  $q_0 = q_1 = 1/2$  vorausgesetzt. Da durch

$$\binom{N}{N_x} [W_n(x)]^{N_x} \cdot [1 - W_n(x)]^{N - N_x}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür gegeben ist, daß von  $N$  hinunterrollenden Kugeln  $N_x$  in die Rille mit der Nummer  $x$  geraten, somit

$$W_n(x) \pm 0,674 \sqrt{\frac{W_n(x) \cdot [1 - W_n(x)]}{N}}$$

der Erwartungswert für das Verhältnis  $N_x:N$  mit den wahrscheinlichen Grenzen ist, so wird die beobachtete Verteilungskurve um so glatter sein, d. h. um so weniger die zufälligen Abweichungen von der zu erwartenden Kurve zeigen, je größer die Kugelanzahl  $N$  ist.

Ein störender Mangel bei den üblichen Ausführungen des Brettes besteht darin, daß die Kugelsäulen in den Rillen wohl gut das Bild einer Gaußschen Verteilung wiedergeben, daß aber die Streuung wesentlich zu groß ausfällt, die Kurve also flacher und breiter, als zu erwarten ist, wird. Diese oft beobachtete Erscheinung, die quantitative Versuche mit dem Brett fast immer unmöglich macht, ist kürzlich auf Veranlassung von Herrn W. Seitz im Institut für theoretische Physik an der Technischen Hochschule in Aachen durch Frl. K. Odenhausen genauer experimentell untersucht worden<sup>1)</sup>. Es bestätigte sich, daß eine gewisse *Nachwirkung* insofern stattfindet, als die Entscheidung der Kugel an einem Nagel für Links- oder Rechtslauf abhängig ist von dem Lauf durch die vorangehenden Nagelreihen im Gegensatz zu der der üblichen theoretischen Behandlung zugrunde liegenden Annahme. In Wirklichkeit folgt nämlich auf einen Rechtslauf im Durchschnitt häufiger wieder ein Rechtslauf als ein Linkslauf, auf einen Linkslauf häufiger wieder ein Linkslauf als ein Rechtslauf, was eine Verbreiterung der beobachteten Verteilungskurve durchaus plausibel macht.

<sup>1)</sup> K. Odenhausen, ZS. f. math. u. naturw. Unterr. **62**, 449–454, 1931; W. Seitz u. K. Hamacher-Odenhausen, Phys. ZS. **35**, 531–532, 1934; Naturwissensch. **22**, 494, 1934. Auch H. Bitterling erwähnt diese Vergrößerung der Streuung (Math.-naturw. Dissertation Göttingen 1932, S. 10).

Mit einem mit großer Präzision von der Firma E. Leybolds Nachf. (Köln) für das Institut für angewandte Mathematik an der Universität Berlin im Jahre 1929 hergestellten Galtonschen Brett ( $n = 60$  Nagelreihen) wurde damals als Mittel von 40 Versuchsreihen mit je  $N = 835$  Kugeln eine Verteilung aufgenommen, die in der Figur als Kurve III wiedergegeben ist. Einige offenbar auf kleine Fehler in der Nagelstellung zurückzuführende

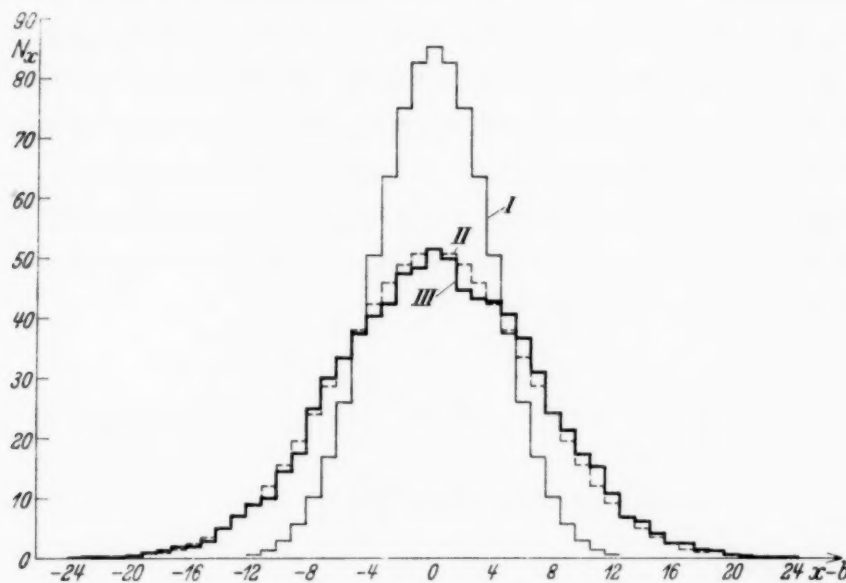


Fig. 1. Erwartungswerte für die Kugelanzen am Galtonschen Brett ohne (Kurve I) und mit Verkettung (Kurve II). Beobachtete Werte (Kurve III).

Spitzen der Beobachtungsreihe wurden ausgeglichen. Die aus Gleichung (1) und (2) folgenden Erwartungswerte  $\mathfrak{E}(N_x)$  sind in Kurve I zum Vergleich dargestellt. Die schlechte Übereinstimmung zwischen beiden Kurven ist offensichtlich.

Eine *mechanische* Erklärung des Sachverhaltes wird die Vergrößerung der Streuung auf die seitlichen Geschwindigkeitskomponenten der Kugeln zurückführen, infolge derer die Kugeln nicht senkrecht auf die einzelnen Nägel aufprallen. Es läßt sich aber auch eine einfache *statistische* Erklärung geben, die die Theorie der sogenannten *Markoffschen Ketten* benutzt, die von A. Markoff in den Jahren 1906 bis 1913 entwickelt wurde. Den Begriff der *Kette* veranschaulicht man sich an folgendem Urnenschema.

Man habe  $k$  mit den Nummern  $1, 2, \dots, k$  bezeichnete Urnen, deren jede in beliebigem Mischungsverhältnis Lose mit je einer der Zahlen  $1, 2, \dots, k$  enthält. Aus der Urne mit der Nummer  $x$  wird immer dann das Los gezogen, falls die vorangehende Ziehung das Merkmal  $x$  ergeben hat. Gegeben ist eine quadratische Matrix  $\mathfrak{B}$  von  $k^2$  Elementen  $v(t; x)$  als



Wahrscheinlichkeiten dafür, daß aus der mit der Nummer  $\kappa$  bezeichneten Urne ein Los mit dem Merkmal  $\iota$  gezogen wird<sup>1)</sup>, sowie die Wahrscheinlichkeit  $w_0(\kappa)$  dafür, daß die Folge der Ziehungen mit der Urne  $\kappa$  eingeleitet wird. Die so erhaltene Merkmalfolge heißt eine *Markoffsche Kette*, die  $v(\iota; \kappa)$  heißen *Übergangswahrscheinlichkeiten*; sie bilden eine *stochastische Matrix*, d. h. eine Matrix, deren Elemente nicht negativ sind und in jeder Spalte die Summe 1 ergeben<sup>2)</sup>. Gefragt ist zunächst nach der Wahrscheinlichkeit  $w_n(\kappa)$  dafür, in der  $n$ -ten Ziehung einer solchen Kette das Merkmal  $\kappa$  zu erhalten. Eine solche Kette zeigt weitgehende Analogien zu der Merkmalfolge eines Kollektivs; die wichtigste ist wohl die, daß das „Summenproblem“ auch auf die Gaußsche Funktion als Grenzverteilung führt. Genauer: Bezeichnet  $W_n^*(x)$  die Wahrscheinlichkeit, in  $n$  aufeinander folgenden derart verketteten Ziehungen eine bestimmte Zahl  $x$  als Summe zu ziehen, so gilt asymptotisch für großes  $n$

$$W_n^*(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi s^{*2}}} e^{-\frac{(x-b^*)^2}{2s^{*2}}}. \quad (5)$$

Hierbei ist der Mittelwert

$$b^* = n a_\infty = n \sum_{\iota} \iota w_\infty(\iota) \quad (6)$$

und die Streuung

$$s^{*2} = n \left[ \sum_{\iota} (\iota - a_\infty)^2 w_\infty(\iota) + 2 \sum_{\iota} \sum_{\kappa} (\iota - a_\infty)(\kappa - a_\infty) g(\iota; \kappa) w_\infty(\kappa) \right], \quad (7)$$

$$a_\infty = \sum_{\iota} \iota w_\infty(\iota) \quad \text{und} \quad r_\infty^2 = \sum_{\iota} (\iota - a_\infty)^2 w_\infty(\iota)$$

sind Mittelwert und Streuung der von  $w_0(\iota)$  unabhängigen Grenzverteilung  $w_\infty(\iota) = \lim_{n \rightarrow \infty} w_n(\iota)$ , die aus dem homogenen linearen Gleichungssystem mit verschwindender Determinante

$$\sum_{\kappa} v(\iota; \kappa) w_\infty(\kappa) = w_\infty(\iota) \quad (8)$$

zu berechnen ist.  $g(\iota; \kappa)$  ist ein Element der Matrix

$$\mathfrak{G} = (\mathfrak{B} - \mathfrak{B}^\infty) + (\mathfrak{B} - \mathfrak{B}^\infty)^2 + (\mathfrak{B} - \mathfrak{B}^\infty)^3 + \dots, \quad (9)$$

die durch eine konvergente geometrische Reihe von Matrizen dargestellt ist. Dabei wurde gesetzt  $\mathfrak{B}^\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \mathfrak{B}^n$ . Sämtliche Spalten der Matrix  $\mathfrak{B}^\infty$  sind einander gleich und enthalten  $w_\infty(1)$ ,  $w_\infty(2)$ , ...,  $w_\infty(k)$  als Elemente. Die  $g(\iota; \kappa)$  können auch aus den linearen Gleichungssystemen

$$(\mathfrak{G} - \mathfrak{B} + \mathfrak{B}^\infty)\mathfrak{G} = \mathfrak{B} - \mathfrak{B}^\infty \quad (10)$$

<sup>1)</sup>  $v(\iota; \kappa)$  bedeutet also auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Merkmals  $\iota$  unter der Voraussetzung, daß das in der Kette vorhergehende Merkmal  $\kappa$  war. — <sup>2)</sup> Vgl. R. v. Mises, a. a. O., S. 532ff.

eindeutig berechnet werden.  $\mathfrak{E}$  ist die  $k$ -reihige Einheitsmatrix. Die angeführten Beziehungen sind sicher dann gültig, wenn die Matrix  $\mathfrak{B}$  und alle ihre Potenzen *unzerlegbar*<sup>1)</sup> sind. Das ist z. B. der Fall, wenn alle Elemente von  $\mathfrak{B}$ , also alle Übergangswahrscheinlichkeiten  $v(t; z)$ , von Null verschieden sind.

Ist keine Verkettung vorhanden, so sind die  $v(t; z)$  von  $z$  unabhängig; ferner ist dann  $w_1(t) = w_2(t) = \dots = w_n(t) = w_\infty(t)$  und  $\mathfrak{B} = \mathfrak{B}^\infty$  und damit auch  $\mathfrak{G} = 0$ . Der zweite Anteil auf der rechten Seite von Gleichung (7) verschwindet, und man hat den gewöhnlichen Fall der Summenbildung aus  $n$  gleichen Kollektivs.

Wir spezialisieren nunmehr die Gleichungen (6) bis (10) für Alternativen mit den Merkmalen 0 und 1 und setzen jetzt der Einfachheit der Bezeichnung halber

$$\mathfrak{B} \equiv \begin{pmatrix} p_{00} & p_{01} \\ p_{10} & p_{11} \end{pmatrix} \quad (11)$$

mit  $p_{00} + p_{10} = 1$  und  $p_{01} + p_{11} = 1$ . Hieraus folgt

$$\mathfrak{B}^\infty \equiv \begin{pmatrix} \frac{p_{01}}{p_{01} + p_{10}} & \frac{p_{01}}{p_{01} + p_{10}} \\ \frac{p_{10}}{p_{01} + p_{10}} & \frac{p_{10}}{p_{01} + p_{10}} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Die (früher mit  $w_\infty$  bezeichneten) Wahrscheinlichkeiten der Grenzverteilung sind also

$$q_0^{(\infty)} = \frac{p_{01}}{p_{01} + p_{10}}, \quad q_1^{(\infty)} = \frac{p_{10}}{p_{01} + p_{10}}. \quad (13)$$

Die Matrix  $\mathfrak{G}$  läßt sich ebenfalls leicht explizit angeben; man erhält mit ihr aus den Gleichungen (6) und (7)

$$b^* = n q_1^{(\infty)}, \quad s^{*2} = n q_0^{(\infty)} q_1^{(\infty)} \cdot \frac{1 + \Delta}{1 - \Delta} \quad (14)$$

mit

$$\Delta = p_{00} p_{11} - p_{01} p_{10}. \quad (15)$$

Die Gleichungen zeigen eine bemerkenswerte Analogie zu den Gleichungen (4). An Stelle von  $q_0$  und  $q_1$  sind jetzt die Wahrscheinlichkeiten  $q_0^{(\infty)}$  und  $q_1^{(\infty)}$  der Grenzverteilung getreten. Die Streuung  $s^{*2}$  hat überdies noch den Faktor  $\gamma = \frac{1 + \Delta}{1 - \Delta}$ , der die Determinante  $\Delta$  der Matrix  $\mathfrak{B}$  enthält.  $\gamma$  kann

<sup>1)</sup> Vgl. R. v. Mises, a. a. O., S. 536.

als Maß für die Verkettung angesehen werden. Ist keine Verkettung vorhanden, dann sind die Spalten von  $\mathfrak{B}$  einander gleich, es ist  $\Delta = 0$  und mithin  $\gamma = 1$ .

Die angeführten Formeln lassen sich nun sofort auf das Galtonsche Brett anwenden. Es werde angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit eines Links- oder Rechtslaufes der Kugel (Merkmal 0 oder 1) davon abhängt, ob ein Links- oder Rechtslauf vorhergegangen ist. Wir nehmen daher statt der früheren Wahrscheinlichkeiten  $q_0$  und  $q_1$  eine Matrix  $\mathfrak{B}$  wie in Gleichung (11) an. Dort bedeute also jetzt  $p_{01}$  die Wahrscheinlichkeit für einen Linkslauf der Kugel unter der Voraussetzung, daß sie sich an einem Nagel der darüberliegenden Reihe für Rechtslauf entschieden hatte; entsprechend sind die Bedeutungen von  $p_{00}$ ,  $p_{10}$ ,  $p_{11}$ . Bei einem gut gearbeiteten Galtonschen Brett, das keine Unsymmetrie zwischen links und rechts aufweist, können wir ferner die Symmetrie der Matrix  $\mathfrak{B}$  voraussetzen, daß also  $p_{01} = p_{10}$  gilt. Daraus folgt, daß auch  $p_{00} = p_{11}$  ist, und daß  $q_0^{(\infty)} = q_1^{(\infty)} = 1/2$  ist. Nehmen wir  $p_{00} = p_{11} > 1/2$  an, so folgt  $\Delta > 0$  und  $\gamma = p_{00}/p_{01} > 1$ , die Streuung wird also vergrößert gegenüber dem Fall ohne Verkettung; für  $p_{00} = p_{11} < 1/2$  erhalten wir Verkleinerung der Streuung. Das steht nun in bester Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die einerseits eine größere Streuung als  $n \cdot 1/2 \cdot 1/2 = n/4$  ergeben, andererseits zeigen, daß auf einen Linkslauf häufiger wieder ein Linkslauf als ein Rechtslauf usw. folgt, was die Annahme von  $p_{00} = p_{11} > 1/2$  nahelegt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die geschilderte Theorie des Galtonschen Brettes wurde vom Verf. im März 1932 brieflich Frl. K. Odenhausen nach Erscheinen ihrer in der ZS. f. math. u. naturw. Unterr. veröffentlichten Arbeit mitgeteilt. Die Veröffentlichung unterblieb bisher, da die Bestätigung immer noch experimentelle Schwierigkeiten machte, die erst jetzt behoben wurden. — In der Dissertation von H. Bitterling wird ohne Bezugnahme auf die Markoffschen Untersuchungen auf eine (offenbar nicht erschienene) Arbeit von Mahler, Patzer und Bitterling hingewiesen, die die Beobachtungen am Galtonschen Brett zum Gegenstand einer eingehenden theoretischen Untersuchung gemacht haben soll. Demgegenüber sei darauf hingewiesen, daß die nötigen mathematischen Entwicklungen schon in den Arbeiten von Markoff bereitstehen. Die Theorie der Übergangswahrscheinlichkeiten ist in neuerer Zeit von Hostinský, v. Mises, Fréchet u. a. ausgebaut worden. Die hier gegebene Darstellung schließt sich an zwei Vorträge des Verfassers über das Summenproblem für Markoffsche Ketten an [ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, 444, 1931; Jahresber. d. D. Math.-Ver. **41**, 90—91 (kursiv), 1932; Verh. d. Intern. Math. Kongr. Zürich 1932, Bd. II, S. 230—231]. Die Formel (5) mit (14) für die Alternativkette steht bei A. Markoff, Démonstration du second théorème-limite du calcul des probabilités par la méthode des moments, S. 55. St.-Petersbourg 1913. Eine bei H. Bitterling, a. a. O., S. 12 ohne nähere Angaben mitgeteilte Limesformel ist nicht korrekt; der Faktor  $2\theta$  muß dort beide Male im Nenner stehen.

In der Abbildung wurden als Kurve II die erwartungsmäßigen Häufigkeiten  $\mathfrak{E}^*(N_x) = NW_n^*(x)$  eingezeichnet, die sich aus (5) und (14) bei Annahme eines Verkettungsfaktors  $\gamma = 2,8$  ergeben. Dem entspricht die Matrix

$$\mathfrak{B} \approx \begin{pmatrix} 0,74 & 0,26 \\ 0,26 & 0,74 \end{pmatrix}.$$

Sämtliche Wahrscheinlichkeiten weichen also erheblich von  $1/2$  ab. Bei dieser Annahme zeigt die Kurve II mit der experimentell bestimmten Kurve III die beste Übereinstimmung. Die Ordinaten der Kurve II (und ebenso die der Kurve I) wurden nach der asymptotischen Formel berechnet, da die Anzahl  $n = 60$  der Nagelreihen hinreichend groß ist. Die so getroffene Wahl der Übergangswahrscheinlichkeiten wurde in folgender Weise experimentell geprüft.

Man ließ eine einzelne Kugel das Brett hinunterlaufen und registrierte die 60 Entscheidungen für links (0) oder rechts (1). Sodann wurde festgestellt, wie häufig in dieser Folge von 60 Nullen und Einsen unter den 59 Paaren benachbarter Merkmale die Kombinationen  $0 \rightarrow 0$  oder  $1 \rightarrow 1$  (Beibehaltung der Laufrichtung der Kugel) und wie häufig die Kombinationen  $0 \rightarrow 1$  oder  $1 \rightarrow 0$  (Änderung der Laufrichtung) auftraten. Die so bestimmten relativen Häufigkeiten wurden mit den angenommenen Wahrscheinlichkeiten 0,74 und 0,26 verglichen. Aus 15 Versuchsreihen (Passieren von  $15 \cdot 60 = 900$  Nagelreihen) ergaben sich die relativen Häufigkeiten 0,67 und 0,33, denen  $\gamma \approx 2,0$  entspricht. Bei der Registrierung fallen sofort die längeren, nur aus Nullen oder nur aus Einsen bestehenden Folgen (Iterationen) auf. Weiter ausgedehnte Versuche lassen eine noch wesentlich bessere Übereinstimmung erwarten.

Zur Aufzeichnung des Laufes der Kugel wurde die das Brett bedeckende Spiegelglasscheibe abgenommen und über verdampfendes Wasser gehalten, so daß sie mit feinen Wassertröpfchen beschlug. Dann wurde sie wieder über die Nagelreihen geschoben und das Brett umgekehrt, so daß die Kugel nicht mehr auf dem Holz, sondern auf der Glasplatte rollte und dort ihre Bahn aufzeichnete. Das Brett hatte dabei dieselbe Neigung wie bei den Versuchen, die zur Aufnahme der Kurve III führten, nämlich ungefähr 1 : 2. Berußen des Brettes oder der Glasplatte erwies sich als mühsam und unsauber, eine kinematographische Registrierung als zu kostspielig.

Von W. Seitz wurde kürzlich a. a. O. eine sehr sinnreiche Abänderung des Galtonschen Brettes angegeben, die die Nachwirkung völlig unterdrückt und die aus der gewöhnlichen Theorie folgende Streuung  $s^2 = n q_0 q_1 = n/4$  ergibt.



Die Theorie der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Markoffschen Ketten gewinnt neuerdings auch in der physikalischen Statistik größere Bedeutung, um so mehr, als sich die Entwicklung aller nötigen Formeln ohne allzu große Schwierigkeiten — im wesentlichen mit den Hilfsmitteln der linearen Algebra und der Theorie der linearen Integralgleichungen — durchführen läßt. Sie kann vielfach dann Anwendung finden, wenn die einzelnen Elemente der untersuchten Massenerscheinung nicht als „unabhängige Ereignisse“ angesehen werden dürfen, sondern eine gewisse Beeinflussung durch Nachwirkung zeigen. Das Galtonsche Brett kann also auch zur Demonstration eines der wichtigsten Sätze dieses Fragenkreises, des Satzes über die Konvergenz der Summenverteilung gegen die Gaußsche Funktion, dienen.

*Berlin, Institut für angewandte Mathematik an der Universität.*

---

## Zur Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung<sup>1)</sup>.

Von **B. Gross** in Rio de Janeiro.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. September 1934.)

Es wird versucht, die Restionisation durch Differentiation der Absorptionskurve zu eliminieren. Für den Fall der  $e$ -Funktion werden einfache Beziehungen angegeben. Das Verfahren wird auf die Regener-Kramersche Kurve angewendet.

*Einleitung.* Eine wesentliche Schwierigkeit, die bei jeder Bestimmung des Verlaufs der Ultrastrahlungsintensität hinter großen Absorberschichten auftritt, ist die Ermittlung des Restwertes der Ionisationskammer. Die direkte Messung erfordert bei dem außerordentlichen Durchdringungsvermögen der Strahlung so große Absorberdicken, daß sie fast stets ausgeschlossen ist. Man ist daher auf indirekte Bestimmungsmethoden angewiesen, welche die Restionisation auf Grund einer Analyse der Absorptionskurve geben. Die Exaktheit solcher Bestimmungen steht natürlich hinter der der direkten Messungen zurück. Es ist dann auch vielfach versucht worden, die Diskrepanzen, die zwischen den Kurven von Millikan<sup>2)</sup>, Regener<sup>3)</sup>, Benade<sup>4)</sup> und Clay<sup>5)</sup> bestehen, durch geeignete Annahmen über den Wert der Restionisation zu beseitigen. So nimmt Clay<sup>5)</sup> an, daß die von Regener-Kramer<sup>3)</sup> als Restionisation angesehene Komponente in Wahrheit auch noch der Ultrastrahlung zuzuschreiben ist. Auch Eckart<sup>6)</sup> gelangt bei seiner Analyse zu einem wesentlich geringeren als dem von Regener-Kramer<sup>3)</sup> angegebenen Wert.

Es erscheint daher von Wert, die Analyse getrennt von der Bestimmung der Restionisation durchführen zu können. Hierbei ergibt sich auch ein Ausdruck für die Restionisation.

*1. Analyse auf Grund der differenzierten Absorptionskurve.* Der übliche Weg ist der, daß die Restionisation  $R$  zusammen mit dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$  und der Anfangsintensität  $f_0$  der härtesten Komponente bestimmt wird. In der Annahme, daß in sehr großen Tiefen nur noch diese eine Komponente vorherrscht, werden  $\mu$ ,  $f_0$  und  $R$  so gewählt, daß die gemessenen Werte durch die Elementarfunktion<sup>7)</sup>, nach der die Analyse

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung hierüber Ann. Acad. Brasileira de Ciencias **6**, 1, 1934. — <sup>2)</sup> R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 240, 1931; I. Bowen, R. A. Millikan u. V. H. Neher, ebenda **44**, 246, 1933. — <sup>3)</sup> E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932; W. Kramer, ebenda **85**, 411, 1933. — <sup>4)</sup> J. M. Benade, Phys. Rev. **42**, 290, 1932. — <sup>5)</sup> J. Clay, Physica **1**, 363, 1934. — <sup>6)</sup> C. Eckart, Phys. Rev. **45**, 851, 1934. — <sup>7)</sup> E. Lenz, ZS. f. Phys. **83**, 194, 1933.

vorgenommen wird, möglichst gut dargestellt werden.  $R$  erscheint so als ein weiterer Parameter der Analyse, neben  $\mu$  und  $f_0$ .

Ist jedoch die Absorptionskurve genau genug bekannt, um eine Differentiation mit Sicherheit zu erlauben, so läßt sich das tiefenunabhängige Glied  $R$  hierdurch eliminieren und die Analyse völlig eindeutig vornehmen. Wenn  $U(x)$  der von der Ultrastrahlung herrührende Anteil der Ionisation ist, so stellt sich ja die gemessene Gesamtintensität  $I(x)$  dar als

$$I(x) = U(x) + R. \quad (1)$$

Anstatt nun  $I(x)$  mittels der Elementarfunktionen  $f(x)$  zu analysieren, bildet man

$$\frac{dI(x)}{dx} = \frac{dU(x)}{dx} \quad (2)$$

und analysiert dies mittels der abgeleiteten Funktionen  $df(x)/dx$ . Falls die so für die Funktion  $f$  gewonnene Bestimmung gut ist, so muß sich der Ausdruck  $I(x) - f(x) = \text{const} = R$  ergeben. Dies stellt eine gute Kontrolle der Analyse dar.

Für den Fall der Exponentialfunktion lassen sich leicht einfache Ausdrücke angeben. Mit

$$U(x) = f_0 e^{-\mu x} \quad (3)$$

folgen für  $\mu$ ,  $f_0$  und  $R$

$$\mu = -\frac{d}{dx} \ln \frac{dI(x)}{dx}, \quad (4a)$$

$$f_0 = -\frac{e^{+\mu x}}{\mu} \frac{dI(x)}{dx}. \quad (4b)$$

$$R = I(x) + \frac{1}{\mu} \frac{dI(x)}{dx} = I(x) \left[ 1 + \frac{1}{\mu} \frac{d}{dx} \ln I(x) \right]. \quad (4c)$$

Im Fall der allseitigen Exponentialfunktion

$$U(x) = f_0 (e^{-\mu x} + \mu x Ei(-\mu x)) \quad (5)$$

[dabei  $Ei(-\mu x)$  das Exponentialintegral] erhält man für  $R$  die Beziehung:

$$R = I(x) - x \frac{dI(x)}{dx} \left[ 1 + \frac{1}{\mu} \frac{d}{dx} \ln \frac{dI(x)}{dx} \right], \quad (6a)$$

während man  $\mu$  und  $f_0$  aus der Gleichung

$$\frac{dI(x)}{dx} = \mu f_0 Ei(-\mu x) \quad (6b)$$

bestimmen wird.

Die Anwendbarkeit des vorgeschlagenen Verfahrens hängt von der Genauigkeit der Messung der Absorptionskurve ab. Man ist mit Hilfe

der modernen Hochdruckkammern bei Absorptionsmessungen im Wasser durchaus in der Lage, den Intensitätsverlauf mit der nötigen Sicherheit zu bestimmen, so daß die Differentiation der Kurve unbedenklich erscheint.

Eine Voraussetzung in den Ausdrücken für  $R$  ist, daß die Strahlung nicht Komponenten enthält, deren Intensität in dem betrachteten Bereich konstant bleibt. Sonst geben die Gleichungen (4c) und (6a) Restionisation plus Intensität dieser Komponenten.

Tabelle 1.

$x$ (m)	$I_{\text{gem.}}$ (V/h)	$I_{\text{interpol.}}$ (V/h)	$R$ (V/h)
80	1,770	1,934	0,847
85		1,837	
85,4			
90		1,747	
95		1,665	
100	1,407	1,592	0,845
105		1,524	0,842
110		1,463	
115		1,408	0,836
120		1,355	
125	1,0719	1,308	0,821
130		1,263	
135		1,224	0,832
140		1,189	
145		1,159	0,857
150	0,9978	1,132	
155		1,108	0,854
160		1,084	
163,3			0,838
165		1,063	
170	0,8916	1,042	0,838
175		1,023	
180		1,007	0,838
183,3			
185		0,992	0,851
190		0,978	
195	0,8916	0,967	0,845
200		0,956	
205		0,946	0,838
210		0,937	
215		0,928	0,842
220	0,885	0,920	
225		0,913	0,831
230		0,907	
235		0,900	0,842
240		0,894	
240,6	0,885		0,841
245		0,889	
250		0,885	

 $R = 0,841$



2. *Anwendung auf die Regener-Kramer-Kurve.* Wie schon Regener (l. c.) gezeigt hat, lassen sich seine Werte im Tiefenintervall von 80 bis 250 m gut als Exponentialfunktion darstellen. Die Bestimmung der Restionisation

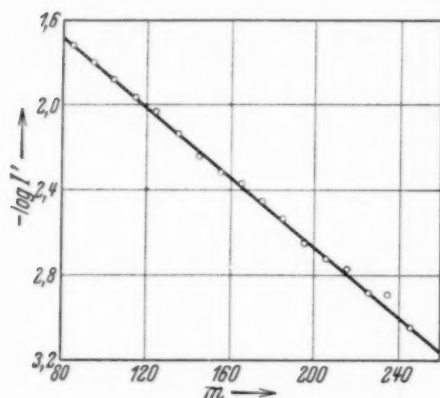


Fig. 1. Die differenzierte Absorptionskurve.

nach unserem Verfahren wird sich daher sehr einfach gestalten. Tabelle 1, Spalte 2 gibt die benutzten Werte nach Kramer (l. c.); Spalte 3 die durch diese Werte gelegte interpolierte Kurve. Fig. 1 zeigt, daß die Differentiation Werte liefert, die im logarithmischen Maßstab eine Gerade darstellen. Als Steigung der Geraden erhält man sofort  $\mu = 1,889 \cdot 10^{-2}/\text{m}$  Wasser. Tabelle 1, Spalte 4 gibt die hiermit nach Gleichung (4c) berechneten Werte  $R$ . Die Streuung dieser Werte

ist gering, die maximale Schwankung beträgt 4,3%. Als Mittelwert folgt  $\bar{R} = 0,841 \text{ Volt/Std.}$ , während Kramer 0,8445 Volt/Std. angibt. Diese Übereinstimmung scheint den so erhaltenen Wert sehr zu bekräftigen. Wesentlich geringer würde er sich nur ergeben unter der Annahme, daß die gemessenen Werte noch Strahlungsanteile enthalten, die durch 150 m Wasser keine nennenswerte Absorption erleiden.

Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Tecnologia do Ministerio do Trabalho.

## Beobachtung von Bewegungserscheinungen, die durch elektrische Felder in dielektrischen Flüssigkeiten verursacht werden.

Von **Rudolf Hofmann** in München.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934.)

Die Erscheinung, daß dielektrische Flüssigkeiten durch elektrische Felder bewegt werden, wird mit Hilfe der Schlierenmethode untersucht. Die Geschwindigkeit der bei Anlegen der Spannung beobachteten Welle wird bestimmt und ein Einfluß auf die Leitfähigkeit festgestellt. Es wird der Nachweis erbracht, daß die elektrisch bewegte Flüssigkeit freie Ladung mit sich führt und daß somit die Strömungsrichtung für den Feldaufbau mitbestimmend ist. Als Erklärung für die mechanische Bewegung wird der Dipolcharakter der Flüssigkeit angenommen.

### *A. Einleitung.*

a) Zweck vorliegender Arbeit sollte die Untersuchung einer Erscheinung sein, die dann beobachtet wird, wenn ein flüssiges Dielektrikum starken elektrischen Gleich- oder Wechselfeldern ausgesetzt wird. Überschreitet die Feldstärke einen Betrag, der durch Art der Flüssigkeit und Versuchsanordnung gegeben ist, so beobachtet man eine Bewegung der Oberfläche, die sich bis zum heftigen Wallen der ganzen Flüssigkeit steigern kann.

Auch in Elektrolyten treten solche Erscheinungen auf, wie z. B. aus der Arbeit von Coster und Schnurmann<sup>1)</sup> zu ersehen ist. Bemerkenswert ist auch eine Filmaufnahme in einem Kupfersulfatbad, die in einer Abhandlung über die Schlierenphotographie von Paul Schrott<sup>2)</sup> gezeigt wird.

Es sollte nun versucht werden, Ursprung und weiteren Verlauf dieser Erscheinung in dielektrischen Flüssigkeiten festzustellen und etwaige Abhängigkeiten derselben von verschiedenen Parametern zu finden.

b) Diese Art von Erscheinungen wurde nicht erst in unserem Zeitalter der Hoch- und Höchstspannungen beobachtet, sondern schon 1839 hat M. Faraday<sup>3)</sup> derartige Versuche in Terpentinöl ausgeführt, ohne aber näher auf den Ursprung der Bewegung selbst einzugehen. Ein weiterer kurzer Hinweis auf diese Erscheinungen ist bei O. Lehmann<sup>4)</sup> in seiner Untersuchung über „Einwirkung elektrischer Kräfte auf Flüssig-

<sup>1)</sup> Alfred Coster u. Robert Schnurmann, ZS. f. Phys. **46**, 354, 1928.  
— <sup>2)</sup> Paul Schrott, Kinotechnik **12**, 40, 1930. — <sup>3)</sup> M. Faraday, Exp. ves electr. and magnetism. 1839, S. 196. — <sup>4)</sup> O. Lehmann, Molekularphys. **54**, Nr. 3, 1888.

keiten“ zu finden. Er verwendete die Schlierenmethode von Toepler<sup>1)</sup> in Verbindung mit einem Mikroskop zur Sichtbarmachung der auftretenden Strömungen, konnte aber reproduzierbare Verhältnisse nicht bekommen, da keine eindeutig definierte Bewegungsrichtung festzustellen war. Sehr eingehend hat sich 1895 E. Warburg<sup>2)</sup> mit der „Elektrischen Leitung und Convection in schwachleitenden Flüssigkeiten“ befaßt. Er verwendete ebenfalls die Schlierenmethode neben anderen Vorrichtungen und konnte Strömungen von Anode zur Kathode oder auch umgekehrt feststellen. Es wurde sogar Bewegung von beiden Elektroden gleichzeitig beobachtet. Verfasser stellte auch theoretische Überlegungen für die Bewegung des Dielektrikums auf und kommt zu dem Ergebnis, daß die Flüssigkeit von Stellen höherer Leitfähigkeit nach solcher niederer Leitfähigkeit getrieben wird. Warburg beschreibt aber auch Versuche, bei denen von einer Heterogenität innerhalb der Flüssigkeit, wie er selbst zugibt, nicht gesprochen werden kann und trotzdem eine von den Elektroden fortgerichtete Bewegung festgestellt wurde. Eine zusammenfassende Arbeit über die verschiedenen Möglichkeiten und Ursachen der Bewegung eines Dielektrikums unter hohen Feldern wurde von A. Gemant<sup>3)</sup> 1929 gegeben. Die Arbeit ist in folgende vier Abschnitte eingeteilt: Dielektrische Verschiebung, Verschiebung von Doppelschichten, Bewegung durch Raumladung und mechanische Kraftwirkung. Gerade die beiden letzten Punkte sind für vorliegende Arbeit sehr interessant und sollen später noch genauer besprochen werden. Gemant hält es für wahrscheinlich, daß auch im homogenen Dielektrikum und in homogenen Feldern Raumladungen auftreten können, so daß auch hier eine Bewegung zustande kommen dürfte.

c) *Beobachtungsmethoden.* Zur Beobachtung von Bewegungserscheinungen der Oberfläche oder des Innern einer Flüssigkeit gibt es verschiedene Methoden, von denen hier nur die gebräuchlichsten für vorliegende Versuche behandelt werden sollen.

*Die Beobachtung des Inneren einer Flüssigkeit* durch Beimischung von Staubteilchen oder Bärlappsamen kommt bei elektrischen Versuchen deshalb nicht in Frage, da die Leitfähigkeit durch die Suspensionen stark verändert wird und die Teilchen nur von einer Dauerströmung einwandfrei in gleicher Richtung wie die Strömung selbst mitgenommen werden. Da es sich bei vorliegenden Versuchen nur um kurzzeitiges Anlegen der Spannung oder um mehrmaliges Umpolen handelte, so konnten einwandfreie Ergeb-

<sup>1)</sup> A. Toepler, Ostwalds Klassiker, Nr. 157, 1906. — <sup>2)</sup> E. Warburg, Ann. d. Phys. **54**, 1895. — <sup>3)</sup> A. Gemant, Elektrot. ZS. **34**, 1225, 1929, Nr. 34.

nisse mit dieser Methode nicht gewonnen werden. Auch machte sich der Umstand störend bemerkbar, daß bei Umpolen die Teilchen gerade umgekehrt wie die Flüssigkeit wanderten. Der Grund ist ihre elektrostatische Aufladung, herrührend von dem vorhergehenden Versuch. Der große Vorteil der Suspensionen, die Geschwindigkeit einer Flüssigkeit zu messen, fällt dadurch fort, daß sich die Teilchen infolge des turbulenten Charakters der Strömung nicht in einer Beobachtungsebene bewegen und es somit unmöglich wird, dieselben über einen längeren Weg zu verfolgen.

*Beobachtung der Oberfläche* einer Flüssigkeit im schräg auffallenden Licht ist nur bei relativ starker Bewegung derselben möglich. Soll aber, wie in dieser Arbeit, auch noch die geringste Oberflächenbewegung festgestellt werden können, so muß diese Methode in einer Form abgeändert werden, die später ausführlicher beschrieben wird.

### B. Versuchsanordnung.

a) *Die Schlierenapparatur.* Da sich, wie schon gesagt, Suspensionen als unzureichend erweisen, Vorgänge, die durch elektrische Felder verursacht werden, sichtbar zu machen, so wurde zu einer optischen Methode gegriffen, die 1864 zum ersten Male von Toepler<sup>1)</sup> angegeben wurde und unter dem Namen „Schlierenmethode“ bekannt ist.

Fig. 1 zeigt die Anordnung, wie sie bei vorliegenden Versuchen zur Beobachtung des Inneren der Flüssigkeit verwendet wurde. Auf einer

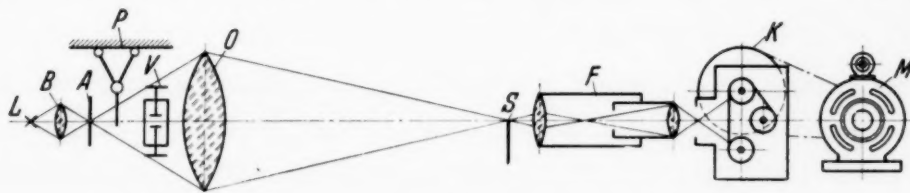


Fig. 1. Schlierenapparatur mit photographischer Registrierung.

4 m langen „optischen Bank“ befindet sich an einem Ende die Lichtquelle (L), die mit Hilfe der Linse (B) den rechteckigen, verstellbaren Spalt (A) ausleuchtet. Mit dem Schlierenobjektiv (O) (Durchmesser = 80 mm,  $f = 650$  mm) wird der Spalt (A) auf der Schneide (S) scharf abgebildet. Dicht dahinter befindet sich das Beobachtungsfernrohr (F), das auf den zu untersuchenden Gegenstand, Glasgefäß (V), eingestellt wird. Die Verwendung der ganzen Anlage geht folgendermaßen vor sich: Die Schneide (S) wird so lange verschoben, bis das Bild von (A) scharf erscheint. Dann wird (S) so eingestellt, daß ihre Kante genau parallel zu einer des Spaltes (A)

<sup>1)</sup> A. Toepler, Ostwalds Klassiker Nr. 157, 1906.



steht, und senkrecht zur optischen Achse so lange verschoben, bis kein Licht mehr in das Fernrohr (*F*) gelangen kann. Die Grenze, an der gerade noch etwas Licht nach (*F*) kommt, heißt die sogenannte „empfindliche Einstellung“ und wird für alle Versuche beibehalten. Ein Beobachter bei (*F*) wird dann den Schattenriß des Gefäßes (*V*) auf weißem oder grauem Grunde sehen, je nachdem (*S*) mehr oder weniger Licht vorbeiläßt.

Tritt jetzt im Gefäß (*V*) ein kleiner Dichteunterschied auf, so wird ein Lichtstrahl, der durch diese Schliere hindurchgeht, je nach Vorzeichen und Größe des Brechungsindex derselben gegenüber dem umgebenden Medium so abgelenkt, daß er entweder an der Schneide (*S*) vorbei in das Fernrohr gelangt oder durch (*S*) zurückgehalten, nicht in das Auge des Beobachters kommt. Man sieht somit einmal einen hellen, das andere Mal einen schwarzen Fleck auf grauem oder weißem Grund, je nach Stellung der Schneide. Die Empfindlichkeit ist somit um so größer, je dunkler das Gesichtsfeld wird, eine Erscheinung, die das Photographieren sehr erschwert.

*b) Versuchsgefäß.* Glasgefäße, die in den Strahlengang der Schlierenapparatur gebracht werden, müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Die Glasplatten müssen absolut schlierenfrei und ohne große Spannungen sein, um ein gleichmäßig beleuchtetes Gesichtsfeld zu bekommen.
2. Die beiden Glasplatten müssen untereinander möglichst parallel sein, um Verzerrungen bei der Abbildung zu vermeiden.
3. Befestigung der Glasplatten ohne Kitt, um Spannungen zu unterdrücken und die Reinigung zu erleichtern.

Am Anfang dieser Arbeit wurde eine gekittete Glasküvette verwendet, die aus vielen ausgesucht war und auch den gestellten Anforderungen eine Zeitlang genügte. Leider aber wurden die optischen Eigenschaften immer schlechter, da der Kitt von den jeweiligen Flüssigkeiten angegriffen wurde und die Glasplatten dadurch Spannungen und Risse bekamen. Erst ein U-förmig ausgeschnittener Glasblock<sup>1)</sup> (siehe Fig. 2), auf dem zwei Glasplatten mit Spezialkitt befestigt waren, hielt längere Zeit stand. Da aber die Reinigung und der Kitt sich schlecht vertrugen, wurden die beiden Glasplatten aufgesprengt<sup>2)</sup>, d. h. Glasblock und Glasplatten werden optisch poliert und ohne jedes Bindemittel aneinandergedrückt. Um ein eventuelles Abfallen der Platten zu verhindern, wurde ein Rahmen mit Druckschrauben um das Gefäß gelegt; die Abmessungen des Gefäßes waren: 60 × 50 × 80 mm. Diese Anordnung hat sich auch sehr gut in

<sup>1)</sup> Hersteller: Bernhard Halle Nachf., Berlin. — <sup>2)</sup> Hersteller: Steinheil & Söhne, München.

einer Doppelbrechungsapparatur<sup>1)</sup> bewährt, in der ja viel höhere Ansprüche an Spannungsfreiheit gestellt werden als in einer Schlierenapparatur.

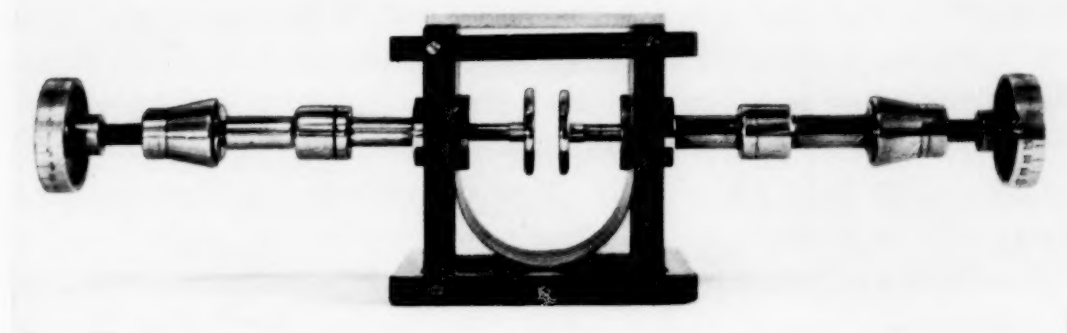


Fig. 2. Versuchsgefäß.

c) *Elektroden.* Als Elektrodenmaterial gelangte Elektrolytkupfer, Nickel, Zink und V 2 A-Stahl zur Verwendung. Die Abmessungen der kreisförmigen, ebenen Elektroden waren folgende: Durchmesser = 30 mm, Wandstärke  $d = 4$  mm.

Da der Abstand der Elektroden unbedingt variabel sein mußte, so wurden zwei Mikrometer von der Form, wie in Fig. 3 dargestellt ist, verwendet.

Die Abdichtung der Mikrometer gegen das Glasgefäß wurde mit

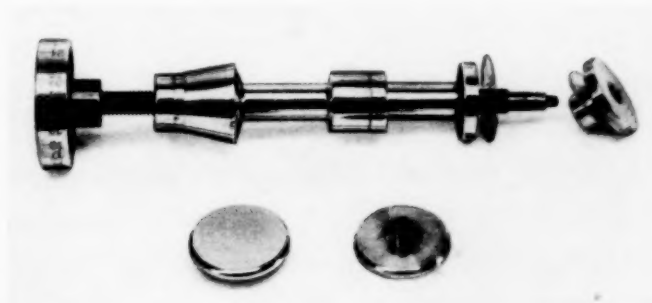


Fig. 3. Mikrometer und Elektroden.

Glimmerplättchen erreicht und hat sich sehr gut bewährt, da jeder ungleichmäßige Druck auf den Glaskörper vermieden und eine völlige Abdichtung erzielt wurde.

d) *Photographische Registrierung der Vorgänge in der Schlierenapparatur.* Da die Beobachtung durch das Fernrohr bei längerer Versuchsdauer sehr ermüdend ist, wurde die Anordnung wie folgt, abgeändert: Die Lichtquelle ( $L$ ) wurde durch Verwendung einer Osram-Punktlichtlampe wesentlich gegen früher (Bogenlampe) verbessert und somit die Möglichkeit geschaffen, das Versuchsgefäß ( $V$ ) mit Hilfe des Fernrohrs ( $F$ ) auf einen Wandschirm zu projizieren. Die Registrierung selbst wurde mit einem Kinoaufnahmegerät ( $K$ ) ermöglicht (Fig. 1). Zur Vermeidung von Lichtverlust durch das Hintereinanderschalten von Fernrohr und Apparatobjektiv wurde

<sup>1)</sup> J. Dantscher, Ann. d. Phys. 9, 179, 1931.

letzteres weggelassen und das Bild direkt auf den Film projiziert. Es ergibt sich somit auch die Möglichkeit, die Scharfeinstellung rasch und sicher vorzunehmen, und das Bild während der Aufnahme verfolgen zu können. Durch Vergrößerung der Flächenhelligkeit, d. h. Verkleinerung des Bildes auf dem Film, wurden Belichtungszeiten bis  $\frac{1}{100}$  sec erreicht. Noch kürzere Belichtungszeiten zu bekommen, scheiterte an den für solche Verwendungszwecke ungeeigneten Fernrohrobjektiven. Der Antrieb des Kino (*K*) erfolgte durch Nebenschlußmotor (*M*). Im Verlaufe der Versuche wurde festgestellt, daß seine Geschwindigkeitskonstanz für die genaue zeitliche Auswertung der Vorgänge nicht genügte. Mit Hilfe des Pendels (*P*), das so befestigt war, daß es mit dem Gefäß zusammen projiziert wurde, konnten die zeitlichen Abstände der einzelnen Bilder genau festgestellt werden. Für orientierende Messungen genügte auch das Zeitnehmen mit einer Stoppuhr.

e) *Anordnung zur Beobachtung der Flüssigkeitsoberfläche.* Der Aufbau dieser Anordnung (Fig. 4), Beobachtung im schräg auffallenden Licht, stützt

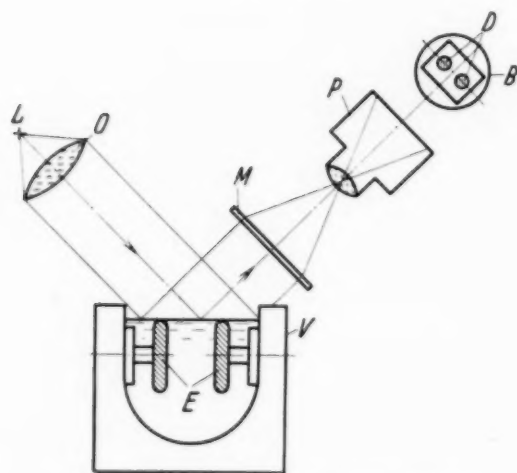


Fig. 4. Vorrichtung zur Beobachtung der Flüssigkeitsoberfläche.

im schräg auffallenden Licht hell erscheint, mit Ausnahme der beiden Wölbungen, die infolge ihrer Krümmung kein Licht in das Auge des Beobachters gelangen lassen und so als schwarze Kreisflächen auf hellem Grunde sichtbar werden. Die geringste Veränderung der an den Elektroden anlagernden Flüssigkeit macht sich in einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Kreise bemerkbar.

Die Flüssigkeit in dem Versuchsgefäß (*V*) und die Elektroden (*E*) werden mit parallelem Licht, das durch die Lichtquelle (*L*) und die Linse (*O*)

<sup>1)</sup> H. Schulze, Elektrot. ZS. **28**, 557, 1907. — <sup>2)</sup> M. Katalinic, ZS. f. Phys. **67**, 533, 1931.

sich auf ähnliche Versuche von H. Schulze<sup>1)</sup> und M. Katalinic<sup>2)</sup>. Da aber, wie schon früher erwähnt, diese Methode nicht in dem Maße empfindlich ist, wie sie für vorliegende Versuche nötig war, wurde folgender Kunstgriff angewandt: Der Flüssigkeitsspiegel wird solange gesenkt, bis er von den Elektrodenkuppen gerade berührt und dadurch über denselben etwas gewölbt wird. Man erreicht damit, daß die Oberfläche der Flüssigkeit

erzeugt wird, bestrahlt. Das auf der Mattscheibe (*M*) entstehende Bild (*B*), auf dem die Umrisse des Gefäßes (*V*) und die Kreise (*D*) der Elektroden (*E*) zu sehen sind, wird mit dem Photoapparat (*P*) aufgenommen.

*f) Spannungsquelle.* Zur Erzeugung der Gleichspannung wurde ein Hochspannungsgleichstromaggregat mit einer Höchstspannung von 10 kV verwendet.

*g) Strommessung.* Zur Strommessung wurde eine von Herrn R. Schmid<sup>1)</sup> für seine Versuche aufgebaute Anordnung freundlichst zur Verfügung gestellt.

### C.

*a) Reinigung von Gefäß und Flüssigkeit.* Die Glasteile des schon beschriebenen Versuchsgefäßes wurden nach bekannter Methode in Schwefelsäurebichromatlösung gebracht, dann in Wasserdampf abgespült und im Vakuum getrocknet.

Als Hauptflüssigkeit wurde „Toluol zur Molekulargewichtsbestimmung“ von Kahlbaum verwendet, da die Erscheinungen damit am deutlichsten zu beobachten waren. Da sowohl durch das Einbringen der Flüssigkeit in das offene Versuchsgefäß sehr viel Staub mit hineingerissen wird, als auch Flüssigkeiten, deren Reinheit nicht so groß war wie die des Toluols, verwendet werden sollten, so wurde die Destillation im Vakuum unerlässlich. Die Schwierigkeit besteht nur darin, daß das Gefäß mit seinen dünnen Deckplatten nicht zu evakuieren ist, da ein Bruch oder das Entstehen innerer Spannungen unvermeidlich wäre. Es wurde deshalb das Gefäß in einen großen Rezipienten gebracht, so daß es sowohl innen als auch außen dem gleichen Druck ausgesetzt war.

Bevor die Flüssigkeiten in die Destillationsapparatur gebracht wurden, sind sie auf folgende Weise von Wasser befreit, gereinigt und entgast worden. Da Toluol eine Siedetemperatur von ungefähr 110° hat, wurde es zunächst mit Phosphorpentoxyd gemischt und so wasserfrei gemacht. Bei Hexan genügte Vakuumdestillation, da hier die Siedetemperatur wesentlich niedriger liegt als wie 100° C. Dann wurden die Flüssigkeiten durch Beholdsche Ultrafilter in das Vakuum nach einer Anordnung gepreßt, die in der Arbeit von J. Dantscher<sup>2)</sup> beschrieben ist. Für vorliegende Versuche wurde diese Methode dahin abgeändert, daß das als Zellstofflösung verwendete Ätherkollodium nicht in Chlorbenzol, sondern in Toluol und Hexan koagulierte. Die so behandelten Flüssigkeiten sind dann von Suspensionen

<sup>1)</sup> R. Schmid, Ann. d. Phys. **14**, 809, 1932. — <sup>2)</sup> J. Dantscher, Ann. d. Phys. **9**, 179, 1931.



und eingeschlossenen Gasen befreit, doch zeigen sie alle einen ziemlich großen Gehalt an Äther, der die Leitfähigkeit ganz bedeutend vergrößert. Es ist deshalb unbedingt notwendig, in der schon erwähnten Vakuumdestillation denselben zu entfernen, was um so leichter und gefahrloser vor sich geht, da die Flüssigkeit bereits entgast ist und somit das langwierige Entgasen in der Apparatur selbst wegfällt. Es wurde mit Leichtigkeit eine Leitfähigkeit von  $\lambda = 10^{-14}$  bis  $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  erreicht. Geringere Leitfähigkeiten kommen nicht in Frage, da das Untersuchungsgefäß bei allen Versuchen offen oder nur mit einem Glasdeckel lose verschlossen war, so daß die Außenluft mit der Flüssigkeit in Verbindung stand.

b) *Behandlung der Elektroden.* Da ein möglicher Einfluß des Elektrodenmaterials auf die zu untersuchenden Erscheinungen anzunehmen war, so wurden Elektroden aus verschiedenem Material verwendet. Es mußte eine gleichmäßige Behandlung der Elektroden in bezug auf ihre Reinigung vorgenommen werden, um richtige Vergleiche in ihrem Verhalten anstellen zu können. Am besten läßt sich natürlich das V 2 A-Material reinigen, wenn es längere Zeit in Schwefelsäurebichromat gebracht, dann mit Wasserdampf abgespült und im Vakuum getrocknet wird. Leider läßt sich dieses Verfahren auf Kupfer, Nickel, Zink nicht anwenden. Es wurde deshalb für alle Elektroden folgende einheitliche Reinigung vorgenommen: Elektroden mit Schmirgelpapier (bis 6/0) abgezogen und dann auf Polierscheibe hochglanz poliert. Für spezielle Versuche wurde auch noch die Wasserhaut durch Erhitzen bis über  $300^{\circ}\text{C}$  entfernt. Diejenigen Teile der Mikrometer, die sich in der Flüssigkeit befanden, wurden ebenfalls auf diese Weise behandelt.

#### D. Vorversuche.

Die ersten orientierenden Versuche wurden mit Toluol, so wie es von Kahlbaum geliefert wird, in dem in Fig. 2 dargestellten Gefäß mit Kupferelektroden bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm gemacht.

Beobachtet wurde folgendes: Die Flüssigkeit bewegt sich bei Anlegen der Spannung mit einer mehr oder weniger geraden Wellenfront von der Kathode zur Anode, um dann in eine kontinuierliche Strömung überzugehen. Wird umgepolt, so wiederholt sich der ganze Vorgang in der Weise, daß jetzt die Flüssigkeit von der zur Kathode gewordenen Elektrode wieder zur Anode strömt. Diese Erscheinung war beliebig oft reproduzierbar. Als störend bei der Beobachtung mußte festgestellt werden, daß die Vorgänge in der Apparatur um so undeutlicher wurden, je länger die Flüssigkeit in Bewegung war. Daran änderte auch rasches Umpolen nichts, wenn auch

im ersten Moment durch das starke Strömen, verursacht durch Umkehrung der Bewegungsrichtung, die Vorgänge deutlicher zu sehen waren.

Der Grund für diese Erscheinung ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß die Schlierenmethode bei gegebenen Abmessungen die Bilder um so deutlicher zeigt, je größer die Dichteunterschiede in der zu untersuchenden Flüssigkeit sind. Diese sind aber um so kleiner, je länger die Flüssigkeit in Bewegung ist, da sich dann eine kontinuierliche Strömung des ganzen, zwischen den Elektroden befindlichen Volumens, einstellt, und somit kaum eine Verschiedenheit der Brechungsindizes innerhalb der so bewegten Flüssigkeit möglich ist. Durch Steigerung der Feldstärke, d. h. Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit, werden die Vorgänge wohl deutlicher, aber die Erscheinungen dauern dann so kurze Zeit, daß sie nur sehr schwer beobachtet werden können.

Wird die Flüssigkeit längere Zeit ohne Spannung gelassen, so ist bei erstmaligem Anlegen eines elektrischen Feldes die Wellenfront deutlich sichtbar. Der Grund hierfür ist in einem Temperaturgefälle zwischen Elektroden und Flüssigkeit zu suchen. Die Mikrometer, an denen die Elektroden befestigt sind (siehe Fig. 2), befinden sich zum größten Teil außerhalb des Gefäßes und werden somit rascher ihre Wärme abgeben als die Flüssigkeit. Erst nach langer Zeit und bei vollkommener Ruhe der umgebenden Luft werden Elektroden und Flüssigkeit die gleiche Temperatur haben. Dieses Temperaturgefälle macht sich in der Schlierenapparatur in Form einer dunklen oder hellen Hülle, mit der die Elektroden umgeben sind, bemerkbar. Strömt die Flüssigkeit von den Elektroden weg, so wird diese Hülle mitgenommen und läßt durch ihre dunkle oder helle Färbung die Wellenfront deutlich sichtbar werden. Nach kurzer Zeit ist natürlich die Temperaturdifferenz ausgeglichen und die Beobachtung der Erscheinung läßt wieder sehr zu wünschen übrig.

*a) Abkühlung der Elektroden.* Um diesen Schwierigkeiten bei der Beobachtung aus dem Wege zu gehen und zu gleicher Zeit die Vorgänge projizieren oder photographieren zu können, was gleichbedeutend mit geringerer Empfindlichkeit der Apparatur und größerer Lichtstärke des Bildes im Fernrohr ist, wurde ein künstliches Temperaturgefälle zwischen Flüssigkeit und Elektroden erzeugt.

Die beiden Mikrometer des Gefäßes, an deren einem Ende sich die Elektroden befinden, wurden an ihrem anderen Ende, also außerhalb des Gefäßes, mit in Äther getauchter Watte umwickelt. Durch das Verdunsten desselben wird das Mikrometer und somit auch die Elektrode abgekühlt, d. h. es wird zwischen ihr und der sie umgebenden Flüssigkeit eine Tem-

peraturdifferenz erzeugt. Wie sich dieser Vorgang in der Schlierenapparatur auswirkt, soll an einem möglichst einfachen Fall erklärt werden. Diese ausführliche Darlegung gilt natürlich genau so für alle anderen Beobachtungen, bei denen es sich um Dichteänderung innerhalb eines Mediums handelt.

Angenommen sei ein runder Stab (*A*) (siehe Fig. 5), der kälter als seine Umgebung  $n_0$  ist. Die Schichten von  $n_0$ , die dem Stab am nächsten sind, werden ungefähr die gleiche Temperatur haben wie er, während die weiter entfernten die Temperatur des Mediums  $n_0$  haben. Zur Vereinfachung des ganzen Vorgangs wird angenommen, daß sich um den Stab (*A*) eine

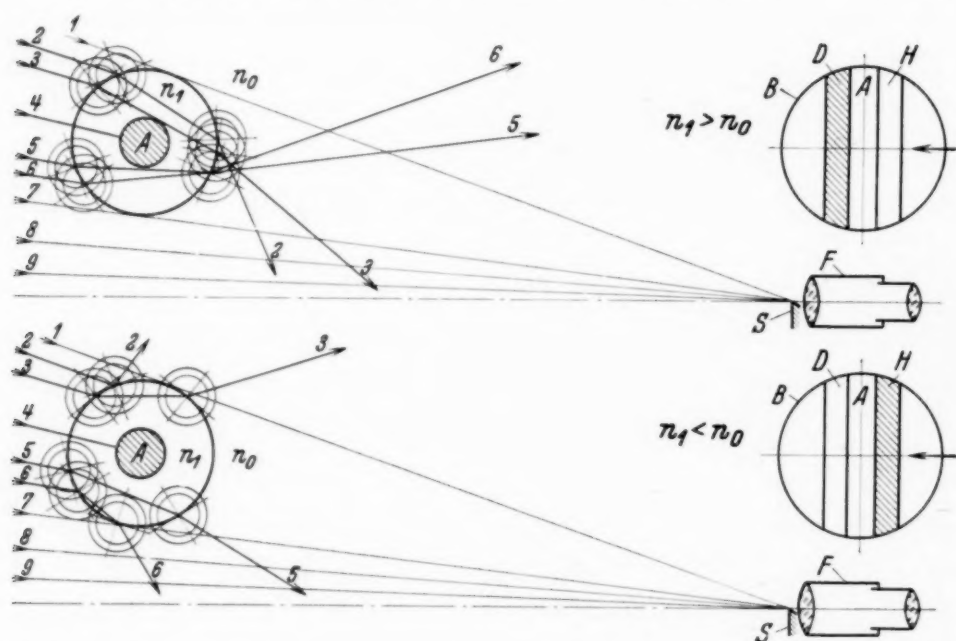


Fig. 5. Strahlengang in der Schlierenapparatur, wenn der Versuchskörper einmal kälter, das andere Mal wärmer als seine Umgebung ist.

Schicht bildet, die eine mittlere Temperatur und somit auch einen konstanten Brechungsindex  $n_1$  besitzt, der in diesem Falle größer als  $n_0$  ist (Abkühlung). In Fig. 5 ist der Teil der Schlierenapparatur schematisch dargestellt, der sich zwischen Objektiv und Fernrohr befindet. Die Lichtstrahlen 1 bis 9 kommen konvergent aus dem Schlierenobjektiv und würden alle auf der Schneide (*S*) vereinigt werden, wenn sich nicht der Stab (*A*) mit seiner Hülle  $n_1$  im Strahlengange befinden würde. Wie aus der Figur zu ersehen ist, streift Strahl 1 gerade  $n_1$ , 2 und 3 werden zum Lot gebrochen und zwar so, daß sie nicht in das Fernrohr (*F*) gelangen, da sie von der nach unten verlängert gedachten Schneide (*S*) aufgehalten werden. Strahl 4 wird durch den Stab unwirksam gemacht, 5 und 6 dagegen werden so abgelenkt, daß sie über die Kante der Schneide hinaus in das Fernrohr gelangen. Strahl 7 streift die Hülle  $n_1$ , während 8 und 9 regulär verlaufen.

Damit die Zeichnung möglichst augenfällig diesen Vorgang darstellt, wurde das Verhältnis der beiden Brechungsindizes  $n_0$  und  $n_1$  sehr groß gewählt und das Fernrohr ( $F$ ) nur schematisch angedeutet. Ein Beobachter, der durch ( $F$ ) hindurchblickt, wird bei mittlerer Empfindlichkeit der Apparatur das Bild ( $B$ ) sehen. Stab ( $A$ ) erscheint als scharfer Schattenriß auf grauem Grunde, siehe Strahl 4, der auf der einen Seite von einem schwarzen und auf der anderen Seite von einem hellen Streifen ( $D$  und  $H$ ) begrenzt wird, wenn sich die Schneide ( $S$ ) in angegebener Pfeilrichtung bewegt. Wird die Schneide von der entgegengesetzten Seite in das Gesichtsfeld hereingebracht, so wird nur die Lage von ( $D$ ) und ( $H$ ) vertauscht, wie ja leicht aus der Zeichnung zu ersehen ist.

b) *Erwärmung der Elektroden.* Wird der Stab ( $A$ ) erhitzt und somit  $n_1$  kleiner als  $n_0$ , so wird folgendes beobachtet unter der Voraussetzung, daß auch die Schneide dieselbe Lage hat wie bei dem vorhergehenden Versuch:

Strahl 1 und 7 begrenzen die Streifen ( $D$ ) und ( $H$ ) in Bild ( $B$ ), 2 und 3 werden in das Fernrohr ( $F$ ) abgebogen ( $D$ ), während 4 den Schattenriß von ( $A$ ) erzeugt. Strahl 5 und 6 treffen auf die Schneide ( $S$ ) und bilden den schwarzen Streifen ( $H$ ). 8 und 9 sind die regulären Strahlen, die je nach der Stellung der Schneide ein helles oder dunkles Gesichtsfeld erzeugen. Man beobachtet somit die gleiche Erscheinung wie bei Abkühlung, nur mit dem Unterschied, daß die Streifen vertauscht sind, wenn, wie schon erwähnt, die Stellung der Schneide bei beiden Versuchen die gleiche ist. Es ist somit möglich festzustellen, ob die Elektroden wärmer oder kälter als ihre Umgebung sind und mögliche Temperatureffekte in der Flüssigkeit selbst sichtbar zu machen. Daß die auf solche Weise um die Elektroden gebildeten Schichten nicht durch das elektrische Feld bewegt werden, wird durch folgende vier Bilder bewiesen.

In Fig. 6 sind die Elektroden abgekühlt, was auch aus den nach abwärts fließenden kalten Schichten zu schließen ist. Wird Spannung angelegt, so sieht man in Fig. 7 von der Kathode eine Wellenfront sich ablösen, während die Anode vollkommen in Ruhe bleibt. Würden wirksame Feldkräfte an den Schichten angreifen, so wird kein solcher Polaritätseffekt auftreten, sondern beide Schichten müßten gleichzeitig wandern.

In Fig. 8 sind beide Elektroden erwärmt und in Fig. 9 ist Spannung an sie gelegt. Auch hier ist deutlich die Abwanderung von der Kathode zu sehen. Den besten Beweis dafür, daß die Schichten durch ein elektrisches Feld nicht bewegt werden, würde eine Flüssigkeit geben, die an sich keine Bewegung zeigt, wenn sie elektrisch beansprucht wird. Da Flüssigkeiten mit dieser Eigenschaft in einem späteren Abschnitt besprochen werden,



so soll hier nur erwähnt werden, daß die Schichten in solchen Flüssigkeiten auch bei relativ hohen Feldern in Ruhe bleiben.

Da die warmen Schichten durch ihr Aufsteigen an die Oberfläche die Beobachtung erschweren, so wurde für alle Versuche die Abkühlung gewählt, da das Absinken nach unten die Vorgänge nicht überdeckt.

*Meßgenauigkeit.* Wie schon eingangs erwähnt, sollte der Ursprung und weitere Verlauf der auch unter dem Namen „elektrische Konvektion“

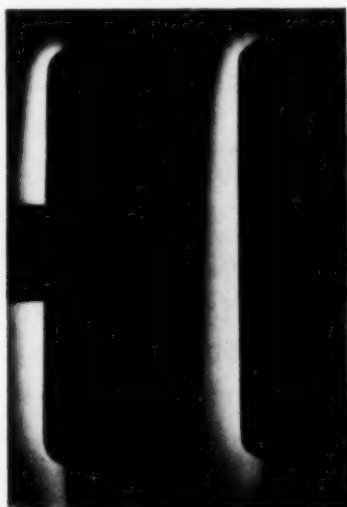


Fig. 6.  
Elektroden abgekühlt.

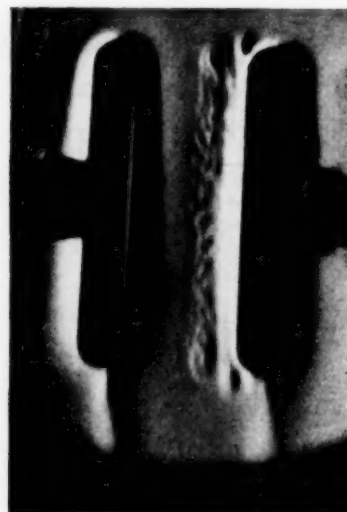


Fig. 7.  
Elektroden abgekühlt und Spannung angelegt.



Fig. 8.  
Elektroden erwärmt.



Fig. 9.  
Elektroden erwärmt und Spannung angelegt.

bekannten Erscheinung festgestellt werden. Vom meßtechnischen Standpunkte aus ist zu sagen, daß es sich bei vorliegender Arbeit, Vorgänge in der Schlierenapparatur betreffend, nur um Mittelwerte handeln kann.

Es ist auch gar nicht möglich, mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die Bewegung einer Schliere, deren Form sich dauernd verändert, messend genau zu verfolgen. Wenn Zahlenwerte für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit angegeben sind, so sind diese Mittelwerte aus einer sehr großen Zahl von Einzelmessungen gewonnen und sind so genau, wie es die Versuchsverhältnisse zulassen.

Strom- und Spannungsmessung wurde mit Präzisionsinstrumenten mit der für solche Versuche geltenden Vorsichtsmaßregel ausgeführt.

### *E. Versuche in Toluol. I. Gleichspannung.*

a) *Strömung von Kathode.* Verwendet wurde Toluol für Molekulargewichtsbestimmung von Kahlbaum. Die wichtigsten Daten sind:

Siedetemperatur . . . . .	110° C
Spez. Gewicht . . . . .	0,875
Brechungsindex . . . . .	1,2
Zähigkeit bei 20° C. . . . .	0,0058
Dipolmoment . . . . .	$0,52 \cdot 10^{-18}$

Die Flüssigkeit zeigte bei Verwendung von Kupferelektroden und bei einer Leitfähigkeit von  $10^{-9}$  bis  $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei einer Feldstärke von 300 bis 1000 Volt/cm folgende Bewegungskennzeichen: Bei Anlegen der Spannung wandert, wie schon erwähnt, eine Wellenfront von der Kathode zur Anode. Wird die Spannung längere Zeit an der Flüssigkeit gelassen, so stellt sich eine kontinuierliche Strömung von der Kathode zur Anode ein. Die von der Anode nach rückwärts fließende Flüssigkeit kehrt an den Gefäßwänden entlang zur Kathode zurück und wird von dieser wieder zur positiven Elektrode getrieben, so wie Fig. 10 zeigt.

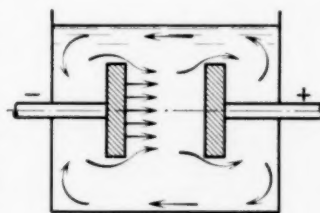


Fig. 10. Dauerströmung.

b) *Strömung von Anode.* Wird die zu untersuchende Flüssigkeit destilliert und die Elektroden nach Methoden, die schon angegeben wurden, gereinigt, so beobachtet man bei einer Leitfähigkeit von  $\lambda = 10^{-13}$  bis  $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  eine Bewegung, die ihren Ursprung von der Anode aus nimmt. Der weitere Verlauf ist der gleiche wie in Fig. 10 gezeigte, nur jetzt umgekehrt. Strömung von Anode ist somit, saubere Elektroden vorausgesetzt, ein Zeichen für relativ reine Flüssigkeiten.

Über die Form der Wellenfront, über die in einem späteren Abschnitt noch ausführlicher gesprochen werden soll, läßt sich nichts Neues aussagen, da sie dieselbe ist, wie bei Strömung von Kathode.

c) *Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig.* Flüssigkeiten, die eine Leitfähigkeit von ungefähr  $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  aufwärts besitzen, zeigen folgende Erscheinung: Wird Spannung angelegt, so setzen sich sowohl



Fig. 11. Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig.

die Schichten von der Kathode als auch von der Anode in Bewegung und zwar so, daß sie aufeinander zueilen, wie Fig. 11 zeigt.

Diese Art der Strömung ist aber nur kurzzeitig möglich, denn dann geht die Bewegung in eine solche von der Kathode über, wie Fig. 10 zeigt. Sowohl bei erstmaligem Einschalten als auch bei Umpolen tritt immer zuerst die beidseitige Strömung ein und dann die konstante von der Kathode.

Ist die Flüssigkeit reiner, so wurde auch eine zeitlich ungleichmäßige Bewegung bei Anlegen der Spannung beobachtet, wie in Fig. 11 zu sehen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in Toluol bei Anlegen der Spannung folgende drei Arten von Strömungsrichtungen beobachtet werden.

a) Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig, wenn

$$\lambda = 10^{-9} - 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

b) Strömung von Kathode allein, wenn

$$\lambda = 10^{-9} - 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

c) Strömung von Anode allein, wenn

$$\lambda = 10^{-13} - 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

d) *Form der Wellenfront.* Die Form der Wellenfront kann bei gleichen Versuchsbedingungen und in der gleichen Flüssigkeit ganz verschieden gestaltet sein. Irgendwelche Zusammenhänge mit Leitfähigkeit oder Elektrodenbehandlung konnten eindeutig nicht festgestellt werden. Im folgenden sind zwei Aufnahmen von verschiedenen besonders augenfälligen Fronten dargestellt.

In Fig. 12 ist eine Front zu erkennen, die zur Ausmessung infolge ihrer Geradlinigkeit sehr geeignet ist, aber verhältnismäßig selten beobachtet werden konnte. In Fig. 13 ist dieselbe stärker in kleine Wellen aufgelöst, doch läßt sie sich noch sehr gut auf ihrem Wege zwischen den Elektroden verfolgen.

e) *Geschwindigkeitsausmessung der Wellenfront.* Nachdem die verschiedenen Bewegungsrichtungen der Welle festgelegt worden sind, wurde mit der photographischen Registriervorrichtung versucht, diese Erscheinungen meßtechnisch zu erfassen. Es muß hier vorausgeschickt werden, daß es sich nur darum handeln kann, die Geschwindigkeit der Wellenfront zu bestimmen, so lange sie sich zwischen den Elektroden befindet. Ist nämlich die Flüssigkeit in einem Zustande des kontinuierlichen Strömens,

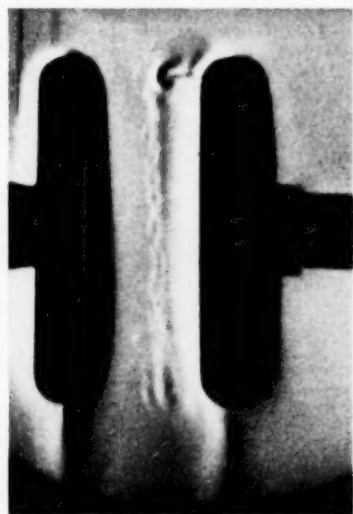


Fig. 12. Welle mit gerader Front.



Fig. 13. Welle mit aufgelöster Front.

so wird es mit den üblichen Methoden unmöglich, eine genaue Geschwindigkeitsmessung durchzuführen. Jedes druckanzeigende Instrument, das zwischen die Elektroden gebracht wird, steht unter dem Einfluß des elektrischen Feldes und ergibt bei der geringen Strömungsintensität der Flüssigkeit nur elektrostatische Ausschläge. Die Verwendung von Suspensionen scheidet deshalb aus, da die Leitfähigkeit der Flüssigkeit verändert und ihre Beobachtung über einen größeren Weg durch die Art der optischen Einrichtung unmöglich gemacht wird.

Für diese Messungen wurde eine Vorrichtung entwickelt, die sich im Prinzip sehr gut bewährte und folgendermaßen aufgebaut war: Die beiden durchbohrten Elektroden sind isoliert an einem Glasbalken befestigt, der wiederum an einem Torsionsfaden aufgehängt ist. Die Spannung wird von oben und unten über die Aufhängung den Elektroden zugeführt. Das ganze System ist in einem großen Glastrog aufgestellt, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. Wird Spannung angelegt, so verdreht sich das System infolge des Rückstoßes der strömenden Flüssigkeit um einen bestimmten Winkel, der mit normaler Spiegelablesung zu beobachten ist.



Genauere Angaben und Meßwerte sollen erst in einer neuen Arbeit bekanntgegeben werden, da in der mechanischen Ausführung noch verschiedene Änderungen vorgenommen werden müssen.

Es wird in den folgenden Abschnitten also nur über Geschwindigkeit der Wellenfront berichtet, während sie sich zwischen den Elektroden bewegt. Außerdem sei bemerkt, daß alle Versuche in dem sogenannten „Ohmschen Gebiet“, gerader Teil der Stromspannungscharakteristik, ausgeführt wurden.

f) *Geschwindigkeit der Wellenfront, die von der Kathode ausgeht.* Es wurde für verschiedenes Elektrodenmaterial, wie Cu, Ni und V 2 A, bei einem Elektrodenabstand von 1 cm die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke experimentell bestimmt. Die Fig. 14 stellt den Verlauf

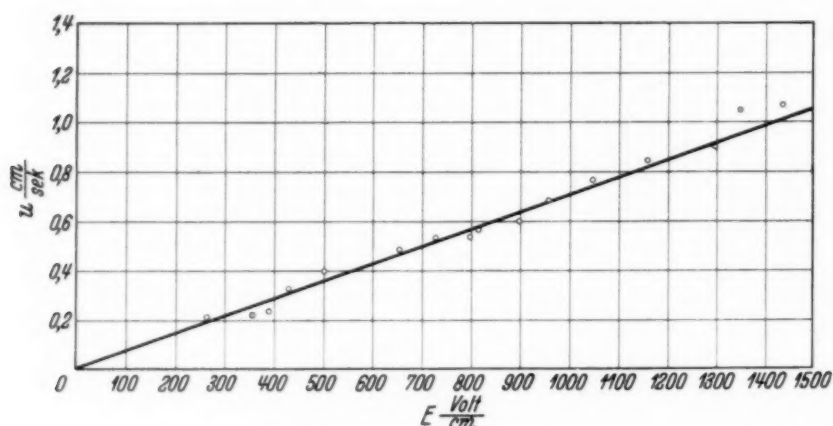


Fig. 14. Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der angelegten Feldstärke. Strömung von Kathode.

dar und man sieht daraus, daß in dem untersuchten Gebiet Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Feldstärke besteht. Außerdem ist aus dem Schaubild zu ersehen, daß das Elektrodenmaterial, gleiche Behandlung vorausgesetzt, keinen Einfluß auf die Größe der Geschwindigkeit besitzt. Änderungen der Leitfähigkeit in dem Gebiet zwischen  $10^{-6}$  bis  $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ , d. h. Strömung von der Kathode, bleiben ohne Wirkung auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit.

Die Größe der jeweiligen Leitfähigkeit wurde bei einem Abstand von 1 mm und einer Spannung von 5000 Volt bestimmt. Die Größe des Abstandes und der Spannung wurde auch für alle anderen Versuche beibehalten. Änderung des Abstandes bei gleicher Spannung ergibt ebenfalls Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und angelegter Feldstärke. Als Sonderwert für die Größe der Geschwindigkeit soll der Wert gelten, der bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm gefunden und für Toluol zu  $u_{1000} = 0.7 \text{ cm/sec}$  bestimmt wurde.

Versuchstechnisch ist noch zu sagen, daß erst dann reproduzierbare Meßwerte erhalten werden, wenn vor den eigentlichen Versuchen mehrmals umgepolt und erst dann die Welle beobachtet wird; wird nämlich nach längerem Stehen der Flüssigkeit plötzlich Spannung an sie gelegt, so bekommt man Werte, die sehr viel kleiner sein können als 0,7 cm/sec. Mit jedem weiteren Versuch wird die Geschwindigkeit immer größer, bis sie ungefähr den Wert von 0,7 cm/sec erreicht hat.

g) *Geschwindigkeit der Wellenfront, die von der Anode ausgeht.* Im Gegensatz zu den Versuchen mit kathodischer Strömung stehen die Erscheinungen der Bewegung von der Anode aus. Voraussetzung für die Strömung von der positiven Elektrode ist, wie schon erwähnt, möglichst reine Flüssigkeit und ebensolche Elektroden.

Die Geschwindigkeiten liegen bei einer Leitfähigkeit von  $\lambda = 10^{-15}$  meist bei 0,65 bis 0,60 cm/sec, also niedriger als wie bei Strömungen von Kathode, und sind vom Elektrodenmaterial und beigemischten Elektrolyten

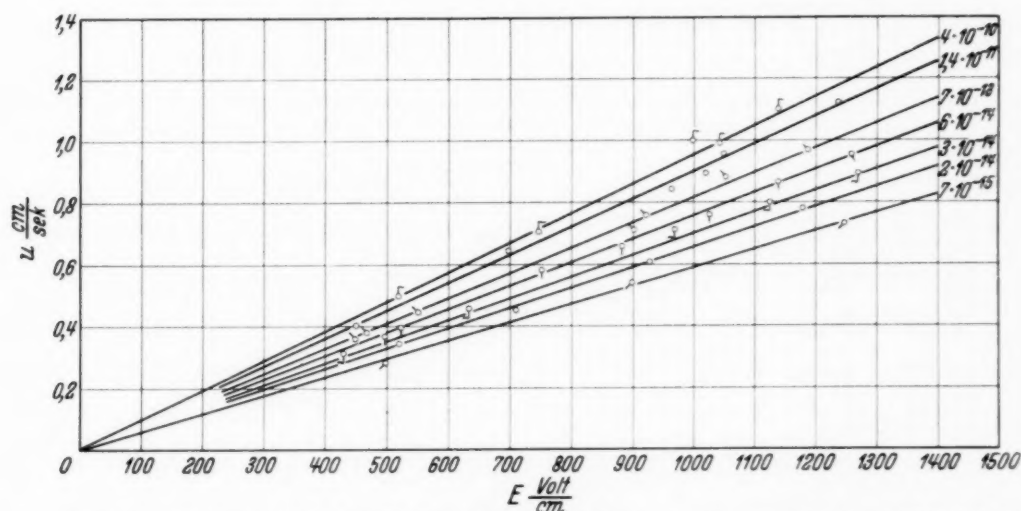


Fig. 15. Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der angelegten Feldstärke und Leitfähigkeit. Strömung von Anode.

abhängig. Gerade letzter Punkt ist in dem Schaubild 15 dargestellt. Die Variation der Leitfähigkeit wurde in der Weise vorgenommen, daß dem zu untersuchenden Toluol ein mit Phosphorpentoxyd versetztes Toluol beigemischt wurde. Es ist damit leicht möglich, Leitfähigkeiten von  $10^{-15}$  bis  $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  zu erzeugen, ohne daß sich die Strömungsrichtung umkehrt. Es ist dies der einzige Fall, bei dem noch die Strömung von Anode erhalten bleibt, auch wenn sich die Leitfähigkeit bis zu  $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  erhöht hat.

Aus der Fig. 15 ist somit zu entnehmen, daß die Geschwindigkeit eine Funktion der Leitfähigkeit ist und zwar derart, daß mit zunehmender

Leitfähigkeit erstere vergrößert wird. Ebenso ist die Geschwindigkeit auch hier wieder proportional der angelegten Feldstärke. Auch der Einfluß des Elektrodenmaterials macht sich auf die Größe der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bemerkbar. In Fig. 16 ist der genaue Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Geschwindigkeit bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm und bei verschiedenen Elektroden dargestellt. Erst bei einer Leitfähigkeit von  $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ab sinkt die Geschwindigkeit bei Nickel

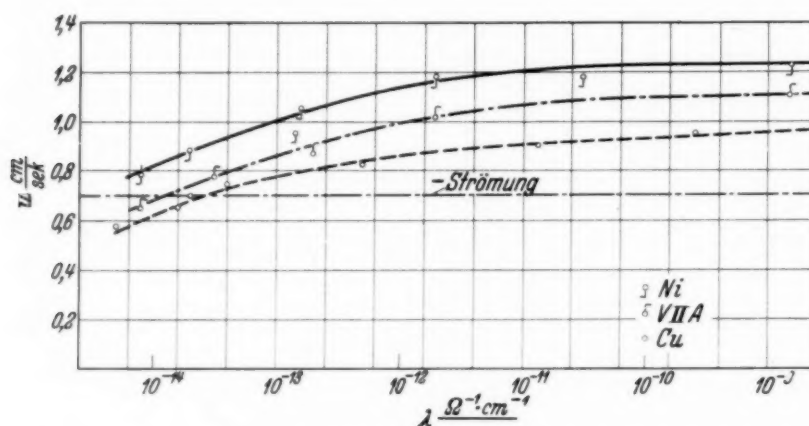


Fig. 16. Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Geschwindigkeit bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm. Strömung von Anode.

und V 2 A unter den Wert der kathodischen Strömung. Irgendwelche Parallelitäten mit den Wanderungsgeschwindigkeiten in Elektrolyten oder nichtwässrigen Lösungen sind nicht vorhanden.

*h) Elektrodenbehandlung und Strömungsrichtung.* Es soll hier gezeigt werden, daß es möglich ist, durch verschiedene Behandlung der Elektrodenoberflächen die Strömungsrichtung unter besonderen Bedingungen willkürlich zu beeinflussen. Die beschriebenen Versuche ergeben fast immer das gewünschte Ergebnis, wenn auch nicht gleich auf das erste Mal.

In einer sehr reinen Flüssigkeit, in der anodische Strömung besteht, ist es möglich, die Strömung umzukehren, wenn die Elektroden mit einer Wasserhaut, Öl oder Fett usw. verunreinigt werden. Ist diese Verunreinigung nicht zu groß, so wird sich nach einiger Zeit wieder der alte Zustand einstellen. Eine Flüssigkeit, die die Tendenz hat, nur von der Kathode zu strömen, kann durch Abschmirgeln und starkes Erhitzen der Elektroden (Entfernen der Wasserhaut) in eine anodische verwandelt werden. Hat die Flüssigkeit eine zu große Leitfähigkeit, so ist jede Elektrodenbehandlung überflüssig, denn sie wird immer nur von der Kathode strömen. Die Geschwindigkeiten solcher erzwungener Wellenfronten sind nicht wesentlich verschieden von den schon früher angegebenen Werten und sind nicht reproduzierbar.

i) *Strömungsintensität.* Da, wie schon erwähnt, eine Messung der konstanten Geschwindigkeit nicht vorgenommen werden konnte, so müssen sich diese Ergebnisse nur auf Beobachtungen beschränken. Die Strömungsintensität scheint nach längerer Zeit abzunehmen, doch wurde nie ein Stillstand beobachtet. Die kleinste Feldstärke, die überhaupt noch eine Bewegung erzeugen konnte, liegt bei einem Werte von 200 bis 300 Volt/cm und scheint außerdem vom Abstände der Elektroden abhängig zu sein.

Über die Stärke der Bewegung bei Anlegen der Spannung kann gesagt werden, daß die Strömung, unter der Voraussetzung gleicher Geschwindigkeit, von der Kathode größer als von der Anode ist. Wenn man berücksichtigt, daß im ersten Falle auch mehr Energie zur Bewegung der Flüssigkeit zur Verfügung steht, größerer Strom infolge der größeren Leitfähigkeit bei konstanter Spannung, so scheint diese Erscheinung verständlich.

Wird lange Zeit das Feld in gleicher Richtung angelegt, abgeschaltet und dann umgepolt, so ist die Wellenfront am stärksten ausgeprägt und bewegt sich mit großer Schnelligkeit zwischen den Elektroden.

k) *Mechanische Strömung und elektrischer Strom.* Es liegt die Vermutung nahe, daß die beobachteten Strömungen in der Flüssigkeit auch in irgendeiner Weise am Stromtransport beteiligt sein müssen. Es wurden deshalb genaue Versuche in dieser Richtung unternommen. Schon in einem früheren Kapitel wurde der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Strömungsrichtung festgestellt. Aus diesen Versuchen geht aber nicht hervor, ob die Beschaffenheit der Flüssigkeit oder der Elektroden maßgebend für die jeweilige Stromgröße ist.

Es wurde folgender Versuch durchgeführt: Von zwei Elektroden aus V 2 A-Stahl, die in reinem Toluol anodische Strömung zeigen, wird die eine mit Öl, Fett oder Wasserdampf verunreinigt und dann wieder in die Flüssigkeit zurückgebracht. Es befinden sich jetzt in dem Gefäß eine Elektrode, die von der Anode strömt, und eine Elektrode, die von der Kathode strömt. Wird Spannung angelegt, so beobachtet man, wenn die Polarität so gewählt wurde, daß diejenige Elektrode positiv wird, die anodisch strömt, eine Strömung von der Anode und der Kathode gleichzeitig. Es hat den Anschein, als ob von den Elektrodenflächen nur Ladungsträger eines Vorzeichens ausgingen. Wird dagegen umgepolt, so ist jede Elektrode gesperrt und es tritt nur eine ganz schwache, unregelmäßige Bewegung auf.

Wird bei diesen Vorgängen zugleich der Strom gemessen, so bekommt man einen Verlauf, wie in Fig. 17 dargestellt ist. In dem oberen Schaubild sind die Elektroden richtig gepolt und man erhält nach dem üblichen



Einschaltstoß einen Wert von  $J = 1,8 \cdot 10^{-8}$  Amp. Wird umgepolt, so ist in dem unteren Bild ein wesentlich kleinerer Strom von  $J = 4 \cdot 10^{-9}$  Amp. zu sehen. Man erhält also bei solcher Elektrodenanordnung einen Gleichrichtereffekt. Die Aufnahmen dieser Stromzeitkurven sind mit einer photographischen Registriervorrichtung hergestellt. Die Kurve im Gebiet (a)

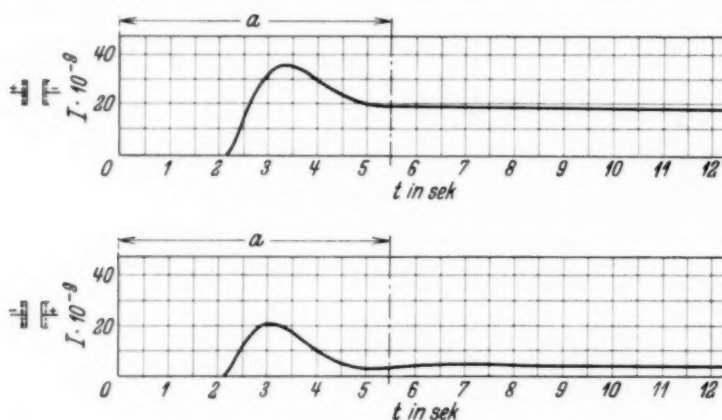


Fig. 17. Gleichrichtereffekt bei verschiedener Polung der Elektroden.

hat meßtechnisch keinen Wert, da hier nur die Schwingungsdauer des verwendeten Spiegelgalvanometers für den Verlauf maßgebend ist.

Aus diesem Versuch ist zu entnehmen, daß die mechanische Strömung für einen wesentlichen Teil an der Stromleitung verantwortlich zu machen ist. Der Strom konnte bei Sperrpolarität nicht Null werden, da die Bewegung nicht vollkommen unterdrückt wurde.

1) *Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Wechsel der Strömungsrichtung.* Voraussetzung für diese Versuche ist sehr reines Toluol und ebensolche Elektroden, die eine einwandfreie Strömungswelle erzeugen, um sicher zu sein, daß die gewünschte Bewegungsrichtung vorhanden ist.

In Fig. 18 im Anhang sind die Stromzeitkurven für diese Erscheinungen aufgetragen. Werden z. B. Nickelelektroden, die von der Kathode strömen, in das Toluol gebracht, so erhält man einen Strom von  $J = 28 \cdot 10^{-9}$  Amp. Werden jetzt diese Elektroden herausgenommen, abgeschmirgelt, stark erhitzt und wieder in die Flüssigkeit gebracht, so bekommt man Strömung von der Anode und einen kleineren Strom von  $J = 18 \cdot 10^{-9}$  Amp. Bemerkte sei, daß dieser ganze Vorgang mehrmals zu wiederholen ist, und erst, wenn durch das viele Heraus- und Hineinbringen der Elektroden in das Gefäß die Flüssigkeit so stark verunreinigt ist, daß nur noch Strömung von der Kathode zu erzielen ist, verschwindet der Effekt. Es ist also möglich, nicht nur die Leitfähigkeit der Flüssigkeit zu vergrößern, sondern auch zu verkleinern. Es besteht somit die Möglichkeit, Elektroden einwandfrei

auf ihre Sauberkeit zu prüfen und die verschiedenen Reinigungsmittel in ihrer Wirkung auf die Stromleitung zu studieren, indem der Strömungscharakter der Flüssigkeit beobachtet wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei großer Leitfähigkeit nur der Zustand der Flüssigkeit maßgebend ist, während bei sehr kleiner Leitfähigkeit die Behandlung der Elektrodenoberfläche von ausschlaggebender Bedeutung für die Größe des Stromes ist. Es handelt sich also

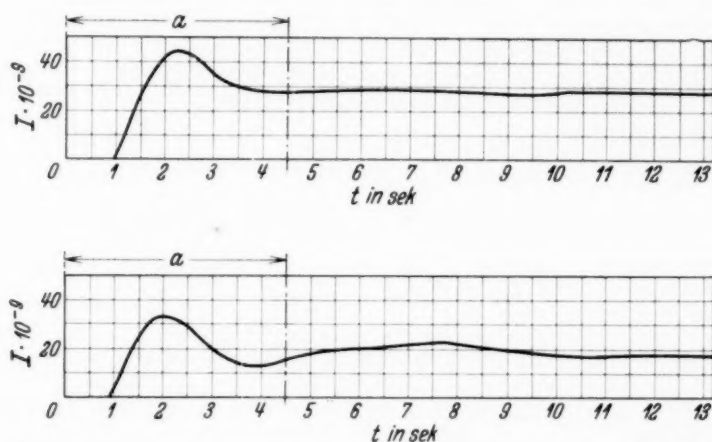


Fig. 18. Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Wechsel der Strömungsrichtung.

im ersten Falle um Volumenionisation und im zweiten Falle um Flächenionisation, d. h. um Bewegung von positivem Träger. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte auch J. Faßbinder<sup>1)</sup> in seiner Arbeit über die „Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther“. Eingehende Untersuchungen von A. Nikuradse<sup>2)</sup> über „Spontane Ionisation reiner Flüssigkeiten“ ergeben ebenfalls die Tatsache, daß bei reinem Toluol, Hexan und Mineralölen die Flächenionisation für die Stromgröße verantwortlich ist.

*m) Stromverlauf bei Umpolung.* Wird in sehr reinen Flüssigkeiten Strömung nur von der Anode bei gleich großen Elektroden umgepolt, so steigt der Strom nur ganz wenig an und stellt sich dann sofort wieder auf einen Wert ein, der bei der vorhergehenden Polarität beobachtet wurde. Wird dagegen derselbe Versuch in Flüssigkeiten großer Leitfähigkeit ausgeführt, so tritt in dem Moment des Polaritätswechsels ein sehr großer Strom auf, der sich erst wieder nach längerer Zeit auf den ursprünglichen Wert einstellt. Schon 1901 wurde diese Erscheinung von E. v. Schweidler<sup>3)</sup> festgestellt und mit der unipolaren Leitfähigkeit von Gasen verglichen.

<sup>1)</sup> J. Faßbinder, Ann. d. Phys. **48**, 449, 1915. — <sup>2)</sup> A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **26**, 362, 1932. — <sup>3)</sup> E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. **4**, 307, 1901.

Auf Grund der Beobachtungen in der Schlierenapparatur kann dazu folgendes gesagt werden: Es wird einerseits bei großer Leitfähigkeit, wie schon erwähnt, bei Umpolung eine beidseitige Strömung festgestellt, andererseits besteht ein Zusammenhang zwischen Strömung und elektrischem Strom, so daß es verständlich wird, wenn bei Umpolen der Strom, infolge der doppelten Strömung, größer sein muß als bei konstanter Strömung, die Ladungsträger nur nach einer Richtung bewegt. Die Versuche von E. v. Schweidler sind also dahin zu deuten, daß die untersuchte Flüssigkeit eine sehr große Leitfähigkeit haben mußte. Es ergibt sich auch aus den angegebenen Daten ein  $\lambda = 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , also ein Wert, bei dem immer eine beidseitige Strömung bei Umpolung beobachtet wurde.

n) *Zusammenhang zwischen Elektrodenbehandlung, Strömungsrichtung und elektrischem Strom.* Die Tatsache, daß durch verschiedene Elektrodenbehandlung die Strömungsrichtung und somit der elektrische Strom oder auch in grober Annäherung die Durchschlagsfestigkeit beeinflusst werden kann, soll in folgender Gegenüberstellung einiger diesbezüglicher Arbeiten gezeigt werden.

Elektrodenbehandlung	Spannung	Strom
Elektroden ungereinigt . . . . .	25 kV	$7,5 \cdot 10^{-8}$
Elektroden abgeschmirgelt, mit Sidel geputzt und mit Leinwand abgerieben . . . . .	25 kV	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Elektroden wie oben behandelt, dann mit destilliertem Wasser und Alkohol abgespült und im Ofen getrocknet	25 kV	$2,5 \cdot 10^{-8}$

Diese Werte wurden von A. Nikuradse<sup>1)</sup> gefunden.

Der Zusammenhang zwischen Durchschlagsfestigkeit und Elektrodenbehandlung, der in ähnlicher Weise wie in obiger Arbeit vorgenommen wurde, ist in folgender Tabelle von V. Engelhardt<sup>2)</sup> gegeben worden.

Elektrodenbehandlung	Durchschlagsfestigkeit
Elektroden mit Benzol abgerieben und in Luft getrocknet	205 — 282 kV/cm
Elektroden unter Öl abgerieben . . . . .	200 kV/cm
Elektroden nach Benzolbehandlung eine halbe Stunde mit 110° C getrocknet . . . . .	356 kV/cm

Die in vorliegender Arbeit gemachten Erfahrungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

<sup>1)</sup> A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **20**, 403, 1928. — <sup>2)</sup> V. Engelhardt, ebenda **13**, 181, 1924.

Elektrodenbehandlung	Strömungsrichtung	Strom
Elektroden mit Öl, Fett oder Wasser verunreinigt	Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig, dann von Kathode allein	groß
Elektroden abgeschmirgelt, mit Alkohol und Äther gereinigt	verschieden	verschieden
Elektroden abgeschmirgelt und in Bunsenflamme getrocknet	von Anode allein	klein

Die Tabellen zeigen, daß Elektroden, die von ihrer Wasserhaut befreit sind und den geringsten Strom und die höchste Durchbruchfeldstärke ergeben, eine von der Anode fortgerichtete Strömung erzeugen müssen.

*o) Sonderfälle der mechanischen Strömung.* Nicht in allen Fällen ergeben sich Strömungen von einer Form, wie sie in Fig. 10 zu sehen ist oder nach der auf S. 772 unter a), b) und c) erwähnten Form. Es wurde z. B. eine Strömung beobachtet, die sich nur einige Millimeter von der Elektrode wegbewegte und dann nach rückwärts umbog.

Bewegungen, die plötzlich ihren Anfang aus dem Elektrodenzwischenraum nehmen, sind keine Seltenheiten. Es wurden Fälle beobachtet, bei denen die Elektroden eine beidseitige Strömung, aber nach rückwärts erzeugten.

Irgendwelche Zusammenhänge zwischen diesen Erscheinungen und der Art der Flüssigkeit oder Elektrodenbehandlung konnte niemals gefunden werden. Erst bei sehr großer Feldstärke verlieren die Flüssigkeit oder die Elektroden manchmal ihr absonderliches Verhalten und ergeben normale Strömungen.

*p) Bewegung in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen.* Bei Betrachtung der Fig. 12 oder 13 fällt folgende merkwürdige Erscheinung auf: Innerhalb der Zeit, in welcher die Welle von einer Elektrode zu anderen läuft, bleiben die nach unten absinkenden kalten Schichten vollkommen in Ruhe, so daß der Eindruck entsteht, als wäre das zwischen den Elektroden befindliche Flüssigkeitsvolumen in diesem Zeitabschnitt an den Vorgängen unbeteiligt. Zur Sicherstellung dieser Beobachtung wurde folgender Versuch

ausgeführt. Ein Glastrog, dessen zwei gegenüberliegende Seiten aus Metall, also Elektroden waren, wurde vollkommen mit Flüssigkeit gefüllt, so daß



Fig. 19. Bewegung in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen.



nach hydrodynamischen Gesetzen eine mechanische Strömung von einer Elektrode zur anderen unmöglich war. Wie Fig. 19 zeigt, wurde auch in diesem Falle eine Welle beobachtet und somit obige Behauptung bewiesen. Bevor die Welle die andere Elektrode erreicht hat, stellt sich innerhalb der Flüssigkeit eine unregelmäßige Bewegung ein, im Gegensatz zu den früheren Versuchen.

## II. Wechselstromversuche.

a) *Niederfrequenz.* Bei ganz geringen Frequenzen (2 bis 5 Hertz) wird in Toluol, das bei Gleichstrom eine mechanische Strömung von der Kathode zeigt, folgendes beobachtet: Diejenige Elektrode, die gerade zur Kathode wird, sendet eine Wellenfront aus, und zwar so lange, als die negative Spannungswelle dauert. Wird diese Elektrode dann zur Anode, so verschwindet sozusagen die Front in sie hinein und die andere Elektrode erzeugt jetzt die Welle.

Dieses Entstehen und Vergehen an den Elektrodenoberflächen geschieht im Rhythmus der angelegten Spannung. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch A. Gemant<sup>1)</sup> in seiner Arbeit, in der die Bewegung eines Dielektrikums durch Verschiebung von Raumladungen behandelt wird. Steigert man die Frequenz, so sind infolge der großen Geschwindigkeit der Vorgänge zwischen den Elektroden keine Einzelheiten mehr zu erkennen. Als sekundäre Wirkung tritt eine Erwärmung des sich zwischen den Elektroden befindenden Flüssigkeitsvolumens auf, die sich als Schliere zeigt, die an die Oberfläche emporsteigt.

b) *Hochfrequenz.* Eine Erscheinung, die sich bei der Untersuchung des Kerr-Effektes von Nitrobenzol im Hochfrequenzfelde bemerkbar macht, bildet gewisse Zusammenhänge mit den oben beschriebenen Versuchen bei Niederfrequenz. Sirkar<sup>2)</sup> stellte an den Grenzflächen der Elektroden bei einer Frequenz von  $10^6$  bis  $10^8$  Hertz in Nitrobenzol und höheren Alkoholen das Auftreten eines hellen, scharf begrenzten Streifens fest. Es wird von ihm vermutet, daß diese Erscheinung keinen unmittelbaren Zusammenhang mit dem Kerr-Effekt hat.

Eingehend mit diesem Phänomen haben sich dann H. Hoyer und L. Pungs<sup>3)</sup> befaßt und erklären diese Schlierenbildung damit, daß durch die im Felde entstehenden Absorptionsverluste (verursacht durch die dielektrischen Verluste) die Flüssigkeit gleichmäßig erwärmt wird, während

<sup>1)</sup> A. Gemant, *Elektrot. ZS.* **34**, 1225, 1929. — <sup>2)</sup> S. C. Sirkar, *Indian Journ. of Phys.* **3**, 409, 1929. — <sup>3)</sup> H. Hoyer u. L. Pungs, *Phys. ZS.* **33**, 531, 1932.

die Schichten an den Elektroden die Wärme schneller abführen. Die Krümmung dieser Schichten an den Enden der Elektrodenplatten sollten dann wie Zylinderlinsen wirken und so die hellen Streifen erzeugen. Die Mitte des Feldes sollte die Absorptionswärme durch Strömung abgeben, wodurch die Schichten an den Elektroden die beobachtete Stromlinienform annehmen.

Nach den Beobachtungen in der Schlierenapparatur muß dazu gesagt werden, daß unter Berücksichtigung der Versuche bei Niederfrequenz, die an den Elektroden haftenden Schichten im Rhythmus der angelegten hochfrequenten Spannung schwingen und dadurch stark erwärmt werden.

Es wären also diese beobachteten hellen Streifen einfach als ein Wärmevergange zu erklären. Im Gegensatz dazu steht die Erklärung von H. Hoyer und L. Pungs, die diese hellen Streifen als durch Abkühlung entstanden bezeichnen. Erst in zweiter Linie dürfte die durch elektrische Verluste erzeugte Wärme einen Einfluß auf das Gesamtbild haben. Diesbezügliche Versuche stehen aber noch aus.

#### *F. Oberflächenbeobachtung.*

Mit der in Fig. 4 gezeigten Anordnung wurde in Toluol ein Kontrollversuch gemacht, um einwandfrei die Strömungsrichtung festzustellen. Fig. 20 zeigt das Bild, das bei Anlegen der Spannung entsteht.

Die in Fig. 20 als Kathode bezeichnete Kuppe wird größer und die andere bedeutend kleiner. Die Leitfähigkeit dieses Toluols war sehr groß, also muß die Flüssigkeit von der Kathode nach der Anode strömen. Die von der negativen Elektrode kommende Strömung hebt die Flüssigkeitsoberfläche über der Kathode und vergrößert somit den schwarzen Kreis. Die Anode dagegen wird von der heranströmenden Flüssigkeit mehr oder minder überdeckt und die wirksame Wölbung wird kleiner.

Das Anstauen der Flüssigkeit vor der Anode wird an dem etwas aufgebogenen oberen Rande, Begrenzungslinie zwischen Glaswand und Flüssigkeitsoberfläche, in Fig. 20 sichtbar. Es ist somit möglich, die Strömungsrichtung einwandfrei aus der Verschiedenheit der Größe der schwarzen Kreise zu bestimmen, wenn man berücksichtigt, daß die Bewegung immer von dem größeren Kreis nach dem kleineren gerichtet ist.

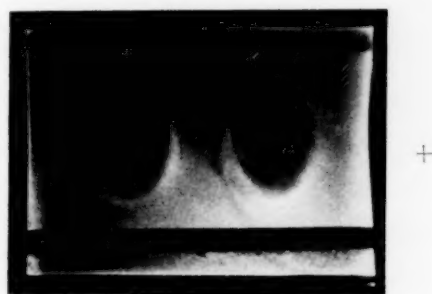


Fig. 20. Oberflächenbetrachtung bei strömender Flüssigkeit.

*G. Versuche in anderen Flüssigkeiten.*

a) *Chlorbenzol* ergibt in gereinigtem Zustand ebenfalls wie Toluol eine Strömung von Anode. Die Wellenfront ist schlecht ausgebildet, so daß genaue Ausmessungen wie auch bei den folgenden Flüssigkeiten sehr schwer sind. Die Geschwindigkeit der Wellenfront von der Anode bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm dürfte bei  $u_{1000} = 1,1 - 1,3$  cm/sec liegen. Verunreinigtes Chlorbenzol ergibt Strömung von der Kathode und ein  $-u_{1000} = 0,6$  cm/sec. Erstaunlich ist hier der große Unterschied gegen die anodische Geschwindigkeit.

Zusatz von Benzol (1 : 10) ergibt in sehr reinem Chlorbenzol eine Erhöhung der Geschwindigkeit von der Anode auf 1,0 cm/sec. Also dieselbe Erscheinung wie in Toluol, daß bei Strömung von der Anode die Geschwindigkeit mit zunehmender Leitfähigkeit wächst.

b) *Benzol* zeigt die gleichen Erscheinungen und ergibt für  $-u_{1000}$  einen Wert von 0,65 cm/sec und für  $u_{1000}$  einen solchen von 0,45 cm/sec.

c) *Glycerin* ist sehr schwer zu beobachten, da es trotz zweimaliger Destillation immer noch wasserhaltig ist und sehr viel Gas und Wärme entwickelt. Ein ungefährender Wert für  $-u_{1000}$  ist 0,3 cm/sec.

d) *Destilliertes Wasser* zeigt stark beiderseitige Strömung und ergibt für  $-u_{1000}$  0,8 cm/sec, doch liegt dieser Wert nicht genau fest.

e) *Transformatoröl*, das in Vakuum destilliert war, ergibt eine deutliche Wellenfront nur bei Umpolen und eine Dauerströmung von der Anode, wie zu erwarten ist. Ungereinigtes Öl ist zu undurchsichtig und wurde deshalb nicht untersucht. Der Wert für die Geschwindigkeit der Wellenfront von der Anode bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm liegt ungefähr bei 0,2 cm/sec.

f) *Hexan* wurde in sehr reinem Zustande untersucht und bleibt selbst bei Feldstärken von 8 kV/cm vollkommen in Ruhe. Wird dagegen die Leitfähigkeit erhöht, so tritt wieder eine Strömung auf und zwar von der Kathode.

*H. Strömungsgeschwindigkeit und Dipolmoment.*

Auf Grund der Tatsache, daß Hexan, dessen Dipolmoment gleich Null ist, keine Bewegung bei den schon angegebenen Feldstärken zeigt, wurden die untersuchten Flüssigkeiten nach einem Zahlenwert ( $k$ ) geordnet, der sich aus folgender Gleichung ergibt:

$$k = \frac{\mu}{\eta}$$

Wenn  $\mu$  das Dipolmoment und  $\eta$  die Zähigkeit bedeutet, so erhält man für  $k$  einen Wert, der in einem gewissen Zusammenhang mit der kathodischen Geschwindigkeit steht, wie folgende aufschlußreiche Tabelle zeigt.

Flüssigkeit	Dipolmoment	Zähigkeit	$k$	$-u_{1000}$ cm/sec
Hexan . . . . .	0	0,0032	0	0
Glycerin 86% 18° C . . . . .	2,20	0,97	2,2	0,3
Benzol 25° C . . . . .	0,20	0,006	33	0,65
	homogen			
Toluol 20° C . . . . .	0,40	0,0058	68	0,7
Destilliertes Wasser . . . . .	1,7	0,010	170	0,8
Chlorbenzol 25° C . . . . .	1,52	0,0076	200	1,3

Es ergibt sich also die Tatsache, daß mit steigendem Wert von  $k$  auch die Geschwindigkeit der kathodischen Strömung wächst.

Flüssigkeiten, deren Dipolmoment auch noch Null ist, gibt es mehrere, doch sind sie entweder in den Mengen, wie sie für vorliegende Versuche notwendig waren, zu teuer oder es sind keine Dielektrica. Als Probe für den vollkommenen Stillstand der Flüssigkeit, wenn das Dipolmoment gleich Null ist, wurde Dibrombenzol para verwendet. Es ist bei normaler Temperatur fest, löst sich aber in Hexan. Eine so gebildete Lösung zeigte auch bei den schon angegebenen Feldstärken keine Bewegung, während ein elektrischer Strom immer vorhanden ist, gleichgültig, ob die Flüssigkeit strömt oder nicht.

### 1. Mechanische Strömung und Transport freier Ladung.

In den früher beschriebenen Versuchen wurde gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen mechanischer Strömung und elektrischem Strom besteht. Es müssen also in der Flüssigkeit Ladungen bewegt werden, die für die Größe des Stromes verantwortlich sind. Es soll nun gezeigt werden, ob und wie die bewegte Flüssigkeit freie Ladung mit sich führt. Die Anordnung ist in Fig. 21 dargestellt.

In dem Versuchsgefäß befinden sich zwei Elektroden, von denen die eine ( $K$ ), die für alle früheren Versuche verwendete Form hatte, während

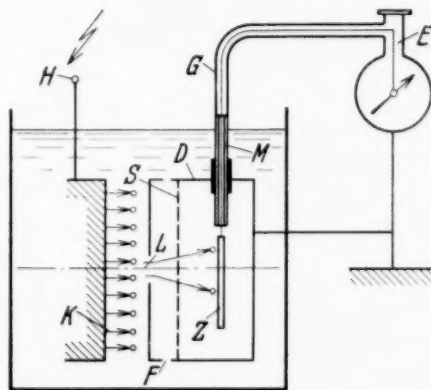


Fig. 21. Versuchsanordnung zum Nachweis von freier Ladung in der Flüssigkeit.



die andere als Faradayscher Käfig (*D*) ausgebildet war. Dieser Blechkasten hatte auf seiner Vorderseite eine kreisförmige Öffnung (*L*) und oben und unten eine Reihe von Löchern (*F*).

Wird an die Elektrode (*K*) eine negative Spannung (*H*) angelegt, während der Käfig (*D*) geerdet ist, so wird, wenn die Flüssigkeit Strömung von der Kathode zeigt, folgendes beobachtet: Die Wellenfront wandert in der angegebenen Pfeilrichtung und trifft auf die Elektrode (*D*), wobei ein



Fig. 22. Strömung von der Kathode in den Käfig.



Fig. 23. Strömung von dem Käfig gegen die Elektrode.

In Fig. 22 ist der Vorgang in dem Zeitpunkte zu sehen, in welchem die Wellenfront durch das Gitter auf die Sonde trifft (rechte Elektrode ist Kathode).

Wird umgepolt, so beobachtet man folgendes: Die Strömung nimmt ihren Ausgang jetzt von dem zur Kathode gewordenen Käfig und bewegt sich auf die andere Elektrode zu. Der Innenraum des Kastens bleibt, wie Fig. 23 zeigt, fast vollkommen in Ruhe. Nur in der Nähe der kreis-

Teil der Strömung durch die Öffnung (*L*) in den feldfreien Raum des Faradayschen Käfigs eintritt. Bleibt das Feld längere Zeit (2 bis 5 sec) angelegt, so schiebt sich die eintretende Schliere durch das Gitter (*S*) hindurch auf die Sonde (*Z*) und lädt diese auf. Diese Ladung gelangt dann auf der Leitung (*M*) zu dem Elektrometer (*E*). Damit mit Sicherheit fremde Ladungsträger von der Anordnung ferngehalten werden, ist die Leitung (*M*) bis zum Elektrometer mit einem geerdeten Schutzrohr (*G*) umgeben. Die Vorgänge in dem Faradayschen Käfig können in der Schlierenapparatur sehr gut verfolgt werden, wenn die beiden Seitenwände abgenommen sind.

förmigen Öffnung ist auf der Innenseite des Käfigs eine kleine Einbuchtung des hellen Streifens zu sehen, die so zu erklären ist. Der starke Abstrom der Flüssigkeit von der Kastenelektrode würde unbedingt ein Nachströmen aus ihrem Inneren durch die Öffnung ( $L$ ) zur Folge haben, wenn diese Flüssigkeitsmenge nicht die Möglichkeit hätte, durch die Öffnungen ( $F$ ) einzudringen und durch das Loch ( $L$ ) nach außen zu fließen. In Fig. 23 entsteht also diese Einbuchtung des hellen Streifens in der Nähe der kreisförmigen Öffnung durch die aus dem Kasten austretende Flüssigkeit. Das Gitter ( $S$ ) hat die Aufgabe, diese kleinen Flüssigkeitsbewegungen von der Sonde fernzuhalten.

Zugleich mit diesen Versuchen wurde mit einer sehr empfindlichen Elektrometeranordnung, die in freundlicher Weise von Herrn A. Jodlbauer<sup>1)</sup> zur Verfügung gestellt wurde, die Ladung der Sonde beobachtet.

Es wurde folgendes festgestellt: Wird der Käfig zur Anode, so erhält man einen großen Ausschlag und zwar ungefähr in derselben Zeit, wie nach Beobachtungen in der Schlierenapparatur die Welle braucht, bis sie die Sonde erreicht hat. Es wird also nicht in dem gleichen Moment ein Ausschlag des Elektrometers beobachtet, in welchem die Spannung angelegt wird. Die Zeitkonstante des Elektrometers muß natürlich bekannt sein, um diesen Vorgang einwandfrei verfolgen zu können.

Wird umgepolt, so ist der Ausschlag nicht Null, sondern es stellt sich nur ein bedeutend kleinerer Wert ein als vorher. Die genauen Zahlenangaben sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Strömungsrichtung	Skalenteile		Spannung
	nach links	nach rechts	
Kasten ist Anode $d = 5 \text{ mm}$ . . .		150	5 kV
Kasten ist Kathode $d = 5 \text{ "}$ . . .	30		5 "
Kasten ist Anode $d = 10 \text{ "}$ . . .		100	5 "
Kasten ist Kathode $d = 10 \text{ "}$ . . .	13		5 "

Es ist aus dieser Tabelle zu ersehen, daß die mechanische Strömung Ladung mit sich führt und somit, wie schon aus früheren Versuchen hervorgeht, einen ausschlaggebenden Anteil am Zustandekommen des Leitungsstromes haben muß.

#### *K. Mechanische Strömung und Feldverzerrung.*

a) Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn G. Vafiadis, der seine von ihm wesentlich verbesserte Doppelbrechungsapparatur zur

<sup>1)</sup> A. Jodlbauer, ZS. f. Phys. **92**, 116, 1934.

Verfügung stellte, ist es gelungen, einen Zusammenhang zwischen mechanischer Strömung und Feldverzerrung in Chlorbenzol zu finden.

Wird in der Schlierenapparatur eine Strömung von der Kathode festgestellt, so tritt in der Doppelbrechungsapparatur bei ungefähr gleicher Feldstärke eine starke Feldverzerrung an der Anode auf. Wird umgepolt, so können verschiedene Beobachtungen gemacht werden. Ändert sich die Strömungsrichtung sofort mit dem Umpolen, so baut sich auch in kürzester Zeit die maximale Feldverzerrung an der jetzt zur Anode gewordenen Elektrode auf. Strömt aber, wie in Chlorbenzol, das mit Äther versetzt war, mehrmals beobachtet wurde, die Flüssigkeit trotz Umpolung immer noch eine Zeitlang in gleicher Richtung weiter, so bleibt auch die Feldverzerrung an der jetzt zur Kathode gewordenen Elektrode so lange erhalten, bis sich die neue Strömungsrichtung endgültig eingestellt hat.

Wird bei Einschalten der Spannung in einem stark verunreinigten Chlorbenzol Strömung von beiden Seiten gleichzeitig festgestellt, so tritt ebenfalls die Feldverzerrung an beiden Elektroden gleichzeitig auf. Dieser Zustand ist natürlich nicht dauernd aufrecht zu erhalten, ebensowenig wie diese Art von Strömung längere Zeit bestehen kann. Die Bewegung geht dann über in die schon bekannte Dauerströmung von der Kathode und der maximale Feldanstieg erscheint an der Anode. In sehr reinem Chlorbenzol, Strömung von der Anode, wurde keine merkliche Feldverzerrung gefunden. Versuche in Toluol konnten infolge der kleinen Kerr-Konstante desselben nicht durchgeführt werden.

b) Dagegen ist es durch das Entgegenkommen des Herrn P. Jaeger<sup>1)</sup> gelungen, Versuche über den Zusammenhang zwischen Strömung und Raumladung in Bienenwachs festzustellen. In diesem Wachs, welches in einem besonderen, für die Schlierenapparatur geeigneten Gefäß in flüssigem Zustande gehalten wurde, konnte eine von der Kathode weggerichtete Bewegung beobachtet werden. Dieses Bienenwachs wurde dann mit einer von P. Jaeger entwickelten Methode auf die Ladungsverteilung hin untersucht, und die maximale Raumladung an der Anode gefunden. Ein weiterer Beweis dafür, daß mit der Strömung Ladungsträger bewegt werden, die sich vor der Anode anstauen.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, daß ein Zusammenhang zwischen Strömungsrichtung und Feldverzerrung einerseits und Strömungsrichtung und Raumladungsverteilung andererseits bestehen muß.

---

<sup>1)</sup> Dissertation 1934.

*L. Ionenbeweglichkeit.*

Für die Geschwindigkeit der sich zwischen den Elektroden bewegenden Wellenfront wurden für die einzelnen Flüssigkeiten charakteristische Werte gefunden. Berücksichtigt man noch, daß diese Bewegung mit Ladungstransport, wie schon gezeigt wurde, verbunden ist, so liegt die Vermutung nahe, daß bei den beobachteten Vorgängen Ionen beteiligt sein müssen. Wenn auch die Wellenfront nicht als eine Ionenwolke aufgefaßt werden darf, so werden die Werte für die Ionenbeweglichkeit, die sich aus der Beobachtung der Welle ergeben, doch der Größenordnung nach den wahren Werten gleichkommen.

In Toluol, für welches der Wert  $—u_{1000}$  am genauesten festliegt, ergibt sich dann eine Beweglichkeit der Kationen zu

$$—v = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Da es sehr schwierig ist, in dielektrischen Flüssigkeiten direkt Ionenbeweglichkeiten<sup>1)</sup> zu messen, so wurde, um einen ungefähren Anhaltspunkt zu haben, eine rechnerische Methode von H. J. van der Bijl<sup>2)</sup> benutzt, die es ermöglicht, aus den physikalischen Daten einer Flüssigkeit die Beweglichkeit zu bestimmen.

Die Formel lautet:

$$v = \frac{1}{6 \pi \cdot \eta} \sqrt[4]{\frac{12 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot e^2 \cdot R \cdot T}{(K - 1) \cdot n}}.$$

Werden in diese Gleichung die entsprechenden Werte für Toluol eingesetzt, so erhält man

$$—v = 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Der experimentelle gefundene Wert ist

$$—v = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Was diese Werte betrifft, so liegt die Differenz noch in einer Größenordnung, die darauf schließen läßt, daß sich die Wellenfront annähernd mit derselben Geschwindigkeit ausbreitet, wie die Ionen. Über die Art derselben kann folgendes ausgesagt werden:

Die Versuche wurden in einer Flüssigkeit ausgeführt, die bei einer sehr geringen Feldstärke eine relativ große Leitfähigkeit besitzt, d. h. es

<sup>1)</sup> G. Jaffé, Ann. d. Phys. (4) **33**, 160, 1910. — <sup>2)</sup> H. J. van der Bijl, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 151, 1913.



müssen viele fremde Ionen vorhanden sein. Die Beweglichkeit dieser Ladungsträger wurde zu  $7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  bestimmt. Vergleicht man nun die Beweglichkeit von elektrolytischen Ionen, die sich in wässrigen Lösungen befinden, so erhält man Werte, die zwischen  $10^{-4}$  bis  $10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ <sup>1)</sup> liegen. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, daß es sich um elektrolytische Ionen handelt, die in Toluol gelöst sind. Vergleichende Zahlenwerte für diese Kombination sind nicht da, weil bis jetzt Toluol als Solvenz noch nicht untersucht wurde.

#### M. Ursachen für die Bewegung in dielektrischen Flüssigkeiten.

Eine Flüssigkeit, die so beschaffen ist, daß sie bei Anlegen eines Feldes von der Kathode strömt, wird, wie die Versuche gezeigt haben, nur von negativen Ladungsträgern bewegt, während über die positiven keine näheren Angaben gemacht werden können. In sehr reiner Flüssigkeit dagegen wird die Bewegung nur von positiven Trägern verursacht, doch kann man hier behaupten, daß die bei der verunreinigten Flüssigkeit vorhandenen negativen Träger durch Destillieren beseitigt worden sind, was aber nicht ausschließt, daß auch noch negative Träger, aber in bezug auf die Flüssigkeitsströmung von anderer Beschaffenheit wie die früheren, vorhanden sind.

Zu dieser Vorstellung stehen die Versuche mit Hexan in Widerspruch, da dieses keine Bewegung zeigt, obwohl Ionen vorhanden sein müssen (elektrischer Strom). Vergleicht man noch die Tabelle, die den Zusammenhang zwischen  $k$  und  $-u_{1000}$  veranschaulicht, so ist der Einfluß des Dipolmoments auf die Bewegung unverkennbar.

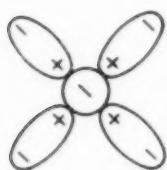


Fig. 24. Anlagerung von Dipolen an ein Ion.

Berechnet man die Kräfte, die auf ein Ion oder Dipol in einem elektrischen Felde mit starker Verzerrung wirken, so ergibt sich die Tatsache, daß die Kraftwirkung auf ein Dipol praktisch Null ist gegen die Kraftwirkung auf ein Ion.

Es ist somit klar, daß für den Flüssigkeitstransport nur die Ionen in Frage kommen können, während der Anteil der Dipole verschwindend ist. Wird berücksichtigt, daß Ionen und Dipol nicht in ein und derselben Flüssigkeit auf die Dauer getrennt bleiben, sondern daß sich die Dipole an das Ion nach Fig. 24 anlagern (Solvatation), so wird der Einfluß des Dipolmomentes verständlich.

<sup>1)</sup> P. Walden, Handb. d. allg. Chemie, Leitvermögen der Lösungen. 1924.

Ein solches System ist wie ein Ladungsträger nach außen elektrisch wirksam, aber durch die Anlagerung der Dipole bedeutend größer als ein Ion. Es muß deshalb angenommen werden, daß in einer *dipolfreien* Flüssigkeit sich die Ladungsträger durch die Flüssigkeit hindurch bewegen, ohne diese *wesentlich* mitzunehmen, während in Dipolflüssigkeiten die Ionen durch Solvation so vergrößert werden, daß durch mechanische Reibung eine Bewegung zustande kommt.

Im Gegensatz dazu steht die Tatsache, daß mit zunehmendem Dipolmoment bei konstanter Zähigkeit (siehe Tabelle S. 785) die Geschwindigkeit der Wellenfront steigt, während man vielmehr annehmen sollte, daß gerade durch die Vergrößerung der Komplexe, die identisch mit der Größe des Dipolmomentes ist, die Geschwindigkeit durch Erhöhung der Reibung sinkt. Zur Klärung dieses Widerspruches soll folgende Hilfsvorstellung benutzt werden.

Die Wellenfront wird als Gitter aufgefaßt, dessen Knotenpunkte durch die jeweiligen Ladungsträger dargestellt werden sollen. Sind nur Ionen vorhanden, also Dipolmoment  $\mu = 0$ , so bewegt sich das Gitter durch die Flüssigkeit, ohne dieselbe wesentlich mitzunehmen. Werden aber die Maschen kleiner, d. h. die Ladungsträger werden durch Solvation größer, so wird die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Gitter und Flüssigkeit immer kleiner, bis der Grenzfall erreicht wird, in dem sich eine geschlossene Fläche durch die Flüssigkeit bewegt. Wie groß dieser Schlupf ist, kann für die vorliegenden Versuche nicht angegeben werden, doch da sich die beobachteten Ionenbeweglichkeiten in der üblichen Größenordnung bewegen, so ergibt die Geschwindigkeit der Wellenfront auch die Geschwindigkeit der Ionen ziemlich genau wieder. An dieser Stelle soll nochmals erwähnt werden, daß durch die Wellenfront nicht die Ionen selbst beobachtet werden, sondern nur ihre sekundäre Wirkung messend verfolgt wird.

Die Flüssigkeitsbewegung ist nur ein Indikator für die Vorgänge im Innern derselben. Bewegen sich die Ladungsträger mit einer bestimmten Geschwindigkeit und nehmen die Flüssigkeit infolge geringer Reibung nur wenig mit, so wird bei Vergrößerung der Komplexe die Geschwindigkeit der Strömung steigen, auch wenn die der Träger durch die Vergrößerung der Reibung langsamer geworden ist. Es ist also wohl möglich, daß mit steigendem Dipolmoment auch die Geschwindigkeit steigt, wenn man berücksichtigt, daß die Trägerbewegung die primäre und die Flüssigkeitsströmung die sekundäre Erscheinung ist.

Auf Grund dieser Überlegungen ist wohl einzusehen, daß auf eine Dipolflüssigkeit Kräfte einwirken können, aber ungeklärt ist noch der Beginn der Bewegung und die Dauerströmung.

Es muß deshalb angenommen werden, daß in einer Flüssigkeit an der Trennfläche Elektrode—Flüssigkeit infolge des Doppelschichtfeldes die Konzentration der durch Solvation gebildeten Komplexe größer sein muß als im Elektrodenzwischenraum. Wird Spannung angelegt, so wandern diese Schichten ab oder werden zurückgehalten, je nach der Polarität und setzen dadurch die Flüssigkeit in Bewegung. Diese Strömung müßte dann zum Stillstand kommen, wenn die negativen Ladungsträger an der Anode und die positiven an der Kathode angelangt sind. Daß dem nicht so ist, haben die früher beschriebenen Versuche schon ergeben.

Es ist deshalb anzunehmen, daß auch für die Dauerströmung in reinen Flüssigkeiten die Elektroden selbst verantwortlich zu machen sind. Die Ladungsträger, die sich an der einen Elektrode bilden, werden durch das elektrische Feld an die andere getrieben, geben dort ihre Ladung langsam oder rasch ab (siehe Feldverzerrung!) und nehmen die Flüssigkeit dabei mit.

#### *Zusammenfassung.*

Für die Untersuchung der durch elektrische Felder bewegten dielektrischen Flüssigkeiten ist die Toeplersche Schlierenmethode benutzt worden, die durch Erzeugung eines künstlichen Temperaturgefälles innerhalb des Versuchsgefäßes für vorliegende Versuche besonders empfindlich gemacht wurde.

Die Hauptversuche sind in Toluol, das die Erscheinungen am besten erkennen ließ, ausgeführt worden. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenstellen:

1. Die durch Abkühlung der Elektroden sichtbar gemachten Strömungen haben fast durchwegs ihren Ursprung an den Elektrodenoberflächen.

2. Die Strömung selbst entsteht durch Wanderung einer Wellenfront, die sich parallel zu den Elektroden verschiebt.

3. Es werden drei verschiedene Bewegungsrichtungen bei Anlegen von Gleichspannung festgestellt:

a) Strömung von Kathode, wenn  $\lambda = 10^{-9}$  bis  $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

b) Strömung von Anode, wenn  $\lambda = 10^{-13}$  bis  $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

c) Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig, wenn  $\lambda = 10^{-6}$  bis  $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Der Fall c) wird nur bei erstmaligem Einschalten oder bei Umpolen beobachtet. Wird die Spannung längere Zeit an der Flüssigkeit gelassen, so bewegt sie sich nur von der Kathode, aber niemals dauernd von beiden Elektroden zugleich.

4. Es werden verschieden gestaltete Wellenfronten festgestellt, ohne aber einen Zusammenhang mit der Versuchsanordnung zu finden.

5. Mit Hilfe eines Kinoapparates wird die Geschwindigkeit der sich zwischen den Elektroden bewegenden Welle experimentell bestimmt. Es ergibt sich für kathodische Strömung Proportionalität mit der Feldstärke und Unabhängigkeit von Elektrodenmaterial und Leitfähigkeit (konstanter Elektrodenabstand). Für die Geschwindigkeit bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm wird der Wert von 0,7 cm/sec gefunden.

Die Geschwindigkeit der Wellenfront bei anodischer Bewegung ist ebenfalls der Feldstärke proportional, zeigt aber Abhängigkeit von Leitfähigkeit und Elektrodenmaterial.

6. Es wird gezeigt, daß in reinem Toluol sowohl anodische als auch kathodische Strömung durch Behandlung der Elektroden erzwungen werden kann. Sehr saubere, von ihrer Wasserhaut befreite Elektroden ergeben Strömung von der Anode, während mit Wasser oder Öl verunreinigte Elektroden Strömung von der Kathode ergeben.

7. Vergleichende Messungen zwischen elektrischem Strom und Richtung der mechanischen Strömung ergeben folgenden Zusammenhang:

Kathodische Strömung → großer Strom.

Anodische Strömung → kleiner Strom.

Es gelingt auf Grund dieser Zusammenstellung in ein und derselben Flüssigkeit nur durch entsprechende Behandlung der Elektroden verschiedene Leitfähigkeiten zu messen.

8. Es wird ein Gleichrichtereffekt bei symmetrischer Elektrodenanordnung festgestellt. Werden nämlich die Elektroden so behandelt, daß die eine nur kathodische Strömung und die andere nur anodische Strömung erzeugt, so ergibt sich einmal ein großer Strom, wenn im Sinne der Strömung, das andere Mal ein kleiner Strom, wenn entgegengesetzt der Strömungsrichtung Spannung angelegt wird. Bei großer Leitfähigkeit der Flüssigkeit verschwindet der Effekt.

9. In einer Gegenüberstellung der Elektrodenbehandlung einerseits und Strom, Durchschlagsfestigkeit und Strömungsrichtung andererseits, ergibt sich bei Berücksichtigung früherer Arbeiten die Tatsache, daß Elektroden, die sehr rein und von ihrer Wasserhaut befreit sind, in reinen Flüssigkeiten den geringsten Strom, die größte Durchschlagsfestigkeit und eine anodische Strömung erzeugen.

10. Es werden einige Sonderfälle der mechanischen Strömung beobachtet, ohne aber für das absonderliche Verhalten derselben einen Zusammenhang mit der Versuchsanordnung geben zu können.



11. Es wird mit Hilfe von einem Versuch in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen gezeigt, daß die beobachtete Welle, solange sie sich zwischen den Elektroden bewegt, die Flüssigkeit als Ganzes mechanisch nicht mitnimmt.

12. Versuche bei Wechselspannung ergeben bei Niederfrequenz folgende Erscheinungen: Zeigt die Flüssigkeit z. B. kathodische Strömung, so sendet diejenige Elektrode, die gerade zur Kathode wird, eine Wellenfront aus, und zwar so lange, als die negative Spannungswelle dauert. Wird diese Elektrode zur Anode, so verschwindet die Welle und es entsteht eine neue an der anderen Elektrode, die jetzt zur Kathode geworden ist. Dieses Entstehen und Vergehen an der Elektrodenoberfläche geschieht im Rhythmus der angelegten Spannung.

13. Mit Hilfe einer Schrägbeleuchtung wird die Oberfläche der strömenden Flüssigkeit untersucht. Bei großen Elektrodenabständen und Berührung der Flüssigkeitsoberfläche mit den Elektrodenkuppen läßt sich die Strömungsrichtung durch die Verschiedenheit der bei dieser Anordnung entstehenden Kreise sichtbar machen.

14. Es werden auch andere Flüssigkeiten untersucht und die anodische oder kathodische Geschwindigkeit, soweit möglich, bestimmt. Die Werte schwanken zwischen 0,3 bis 1,3 cm/sec bei Strömung von der Kathode und einer Feldstärke von 1000 Volt/cm.

15. Hexan, das in reinem Zustande ( $\lambda = 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) untersucht wurde, ergibt auch bei hohen Feldern (6 bis 8 kV/cm) keine sichtbare Strömung. Wird die Flüssigkeit dagegen verunreinigt, so ergibt sich wieder eine Strömung von der Kathode.

16. In einer Tabelle wird der Zusammenhang zwischen Art der Flüssigkeit, Dipolmoment, Zähigkeit, einem Zahlenwert  $k$ , der sich aus  $\mu/\eta$  ergibt, und der kathodischen Geschwindigkeit gegeben. Es ergibt sich die Tatsache, daß bei konstanter Zähigkeit die Geschwindigkeit mit zunehmendem Dipolmoment wächst.

17. In einer Anordnung, die aus einer Sonde in einem Faradayschen Käfig besteht, wird der Nachweis erbracht, daß die strömende Flüssigkeit freie Ladung mit sich führt.

18. Es wird in Chlorbenzol mit Hilfe einer Doppelbrechungsapparatur ein Zusammenhang zwischen Strömungsrichtung und Feldverzerrung gefunden, wenn kathodische Strömung besteht. Der maximale Feldanstieg wird immer an der Anode gefunden, also an der Elektrode, auf die die Flüssigkeit bei ihrer Bewegung auftrifft.

19. In Toluol wird für die Ionenbeweglichkeit der Kationen ein experimenteller Wert von

$$-v = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

gefunden, während der nach einer Methode von van der Biyl errechnete Wert

$$-v = 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

ergibt. Da die elektrolytische Beweglichkeit zwischen  $10^{-4}$  bis  $10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  liegt, wird vermutet, daß bei vorliegenden Versuchen die Bewegung der elektrolytischen Ionen beobachtet wird.

20. Für die Ursache der Bewegung in dielektrischen Flüssigkeiten wird das Vorhandensein von Dipolen verantwortlich gemacht, obwohl sich aus einer vergleichenden Rechnung ergibt, daß die Kraftwirkung auf 1 Ion wesentlich größer ist, als auf 1 Dipol. Dieser Widerspruch wird damit geklärt, daß die Behauptung aufgestellt wird, Ionen für sich allein sind nicht in der Lage, die Flüssigkeit mitzunehmen, da ihr Durchmesser zu klein ist. Lagern sich aber Dipole an dieselben an, so wird der Durchmesser dieser Komplexe durch eine solche Solvation so vergrößert, daß jetzt eine mechanische Kraft auf die Flüssigkeit übertragen wird. Die Tatsache, daß mit zunehmendem Dipolmoment, d. h. Vergrößerung der Ladungsträger, auch die Geschwindigkeit wächst, wird mit der Vorstellung eines bewegten Gitters erklärt.

21. Für den Beginn der Bewegung und die Richtung der Strömung wird das Doppelschichtfeld zwischen Elektrode und Flüssigkeit verantwortlich gemacht.

22. Die Dauerströmung wird damit erklärt, daß die sich dauernd neu an der einen Elektrode bildenden Ladungsträger auf ihrem Wege durch die Flüssigkeit, dieselbe mitnehmen.

Diese Untersuchung wurde im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann für die Anregung vorliegender Arbeit und die Förderung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Außerdem danke ich auch bestens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die für die Untersuchung verwendeten Instrumente zur Verfügung gestellt hat.

## Zur Theorie des Lithiumbromidkristalls mit Berücksichtigung der Polarisisationseffekte.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1934.)

Es werden die wichtigsten Konstanten des LiBr-Kristalls, und zwar die Gitterkonstante, Gitterenergie, Kompressibilität und die ultrarote Eigenfrequenz berechnet. Die Elektronenwolke des  $\text{Br}^-$ -Ions ziehen wir statistisch in Betracht, nach der von W. Lenz und H. Jensen angegebenen approximativen Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung, die Elektronendichte des  $\text{Li}^+$  stellen wir mit Hilfe der Eigenfunktionen dar. Zur Berechnung der Wechselwirkung der Ionen benutzen wir die von H. Jensen hergeleiteten Energieterme. Außerdem wird auch die von der konstanten Ionenladung herrührende Polarisationsenergie und die van der Waalssche Energie berücksichtigt. Zur Berechnung der Polarisationsenergie im Falle kleiner Kationen wird ein neues Verfahren entwickelt. Die berechneten Konstanten stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein. Am besten ist die Übereinstimmung bei der Gitterkonstante; der Unterschied beträgt hier nur 0,2%. Es wird noch die Stabilität des LiBr-Kristalls im Steinsalz- und im CsCl-Typus untersucht. Der Steinsalztypus erweist sich im Einklang mit dem experimentellen Befund als stabiler. Es werden keine willkürlichen Konstanten benutzt.

*Einleitung.* Die wellenmechanische Behandlung von Kristallproblemen ist eine noch kaum gelöste Frage. Die erste Arbeit zur wellenmechanischen Lösung von Kristallproblemen stammt von H. Brück<sup>1)</sup>, hier wurden aber noch empirische Konstanten in die Rechnungen einbezogen. Eine exakte wellenmechanische Berechnung der Gitterkonstante und der Gitterenergie gelang nur beim LiH, beim einfachsten Kristallproblem, E. A. Hylleraas<sup>2)</sup>. Dies ist auch die erste Berechnung, bei der keine empirischen Konstanten zu Hilfe genommen wurden. Bei solchen Kristallen aber, welche aus elektronenreichen Ionen aufgebaut sind, konnte man wegen der mathematischen Schwierigkeiten eine strenge wellenmechanische Behandlung des Problems nicht durchführen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß man bei Mehr-elektronenproblemen die Eigenfunktionen bzw. die Elektronenverteilung nicht exakt kennt. Zur angenäherten Bestimmung der Elektronenverteilung elektronenreicher Atome oder Ionen bieten sich zwei Wege, entweder die Hartreesche oder die statistische Methode. Da man aber mit der Hartreeschen Methode für die Elektronenverteilung keine analytischen Funktionen, sondern nur numerische Tabellen erhält, eignet sich diese für die oben genannten Probleme wegen der äußerst mühsamen numerischen Rechnungen

<sup>1)</sup> H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928. — <sup>2)</sup> E. A. Hylleraas, ebenda **63**, 771, 1930.

weniger gut. Es bleibt also die statistische Methode, und zwar in der von W. Lenz und H. Jensen angegebenen Form<sup>1)</sup>. Die Fermische Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung ist bei Kristallproblemen nicht gut zu gebrauchen, denn die Elektronendichte fällt hier in den äußeren Gebieten des Atoms oder Ions, auf welche es hier gerade ankommt, zu langsam auf Null ab. Außerdem kann man negative Ionen nach der Fermischen Methode nicht behandeln. Durch das Lenz-Jensensche Verfahren kann man aber positive und negative Ionen zugleich fassen, außerdem fällt hier auch die Elektronendichte in den äußeren Gebieten exponentiell ab. Wie Jensen im Falle des RbBr zeigte (l. c.), kann man diese Methode auf Kristallprobleme gut anwenden. Auch für das KCl erhält man, wie Th. Neugebauer und Verfasser zeigten<sup>2)</sup>, recht gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, wenn man die Polarisationsenergie und die van der Waalssche Energie hinzunimmt.

Bei den mit dieser Methode bis jetzt behandelten Kristallen, bei RbBr und bei KCl, haben die Elektronenwolken des Anions und des Kations angenähert gleiche Dimensionen. Wir befassen uns hier mit dem LiBr, also mit einem solchen Kristall, welcher ebenfalls im Steinsalztypus kristallisiert, bei dem aber das Kation gegen das Anion sehr klein ist. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Gitterkonstante, Gitterenergie, Kompressibilität und die ultrarote Eigenfrequenz des LiBr-Kristalls mit Berücksichtigung der Polarisationsenergie und der van der Waalsschen Energie zu berechnen. Zur Berechnung der Polarisationsenergie im Falle kleiner Kationen geben wir ein neues Verfahren an. Außerdem untersuchen wir die Stabilität des LiBr-Kristalls im Steinsalz- und im CsCl-Typus.

§ 1. Zunächst wollen wir die Elektronenverteilung der Ionen, welche unseren Betrachtungen zugrunde liegen, angeben. Die Elektronenverteilung des  $\text{Li}^+$ -Ions stellen wir mit Hilfe der Eigenfunktionen von E. A. Hylleraas (l. c.) wellenmechanisch dar. Die Eigenfunktion des  $\text{Li}^+$  im Grundzustand ist in erster Näherung

$$\eta(r^{(1)}, r^{(2)}) = \chi(r^{(1)}) \cdot \chi(r^{(2)}),$$

$$\chi(r^{(i)}) = \frac{Z_{\text{eff}}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi} a_{\text{H}}^{\frac{3}{2}}} e^{-Z_{\text{eff}} \left( \frac{r^{(i)}}{a_{\text{H}}} \right)}$$

$$(i = 1, 2).$$

<sup>1)</sup> W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932; H. Jensen, ebenda, S. 722.  
<sup>2)</sup> Th. Neugebauer u. P. Gombás, ebenda **89**, 480, 1934. Im folgenden l. c. 1 zitiert.



$r^{(1)}$  und  $r^{(2)}$  bedeuten die Entfernung der beiden Elektronen vom Kern.  $Z_{\text{eff}}$  ist eine effektive Kernladungszahl, welche mit der Kernladungszahl  $Z_1$  in folgendem Zusammenhang steht:

$$Z_{\text{eff}} = Z_1 - \frac{5}{16} = \frac{43}{16};$$

$a_H$  ist der erste Bohrsche Wasserstoffradius.

Mit den Eigenfunktionen läßt sich die Elektronendichte des  $\text{Li}^+$  folgendermaßen darstellen:

$$-\frac{\Delta \varphi_1(r_1)}{4\pi} = -2\varepsilon \chi(r_1) \chi^*(r_1) = -\frac{2}{\pi} \left(\frac{43}{16}\right)^3 e^{-\frac{43}{8}\left(\frac{r_1}{a_H}\right)} \frac{\varepsilon}{a_H^3},$$

woraus man erhält

$$\Delta \varphi_1(r_1) = \left(\frac{43}{8}\right)^3 e^{-\frac{43}{8}\left(\frac{r_1}{a_H}\right)} \frac{\varepsilon}{a_H^3}; \quad (1)$$

$r_1$  ist die Entfernung vom Kern des  $\text{Li}^+$ ,  $\varepsilon$  bedeutet die Elementarladung.

Durch Lösung der Gleichung (1) erhält man das Potential  $\varphi_1$  der Elektronenwolke des  $\text{Li}^+$  folgendermaßen:

$$\varphi_1(r_1) = -\frac{N_1 \varepsilon}{r_1} (1 - g_1(r_1)), \quad \text{wo } g_1(r_1) = e^{-\frac{43}{8}\left(\frac{r_1}{a_H}\right)} \left(1 + \frac{43}{16}\left(\frac{r_1}{a_H}\right)\right) \quad (2)$$

ist.  $N_1$  bedeutet die Zahl der Elektronen des  $\text{Li}^+$ -Ions, also ist  $N_1 = 2$ .

Die Elektronendichte des  $\text{Br}^-$ -Ions ziehen wir statistisch in Betracht nach der Methode von Lenz und Jensen. Bezüglich dieser Methode verweisen wir auf die Originalarbeit (l. c.). Da wir aber im folgenden noch öfter die Elektronendichte des  $\text{Br}^-$ -Ions,  $-\frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{4\pi}$ , benötigen, geben wir diese nebst  $\varphi_2$  kurz an.

$$\Delta \varphi_2(r_2) = \frac{N_2 \varepsilon}{P_0 \lambda^3} \frac{e^{-V_{r_2}^{\lambda}}}{\left(\frac{r_2}{\lambda}\right)^{3/2}} \left(1 + c_1 \sqrt{\frac{r_2}{\lambda}}\right)^3; \quad (3)$$

$r_2$  ist der Abstand eines Punktes vom Kern des  $\text{Br}^-$ -Ions,  $N_2$  bedeutet die Zahl der Elektronen des Ions,  $N_2 = 36$ . Die Konstanten  $\lambda$  und  $c_1$  werden durch die Minimumsforderung der Energie festgelegt. Für  $\text{Br}^-$  ist

$$\frac{1}{\lambda} = 10,33 \frac{Z_2^{1/3}}{a_H}, \quad c_1 = 0,254.$$

$Z_2$  bedeutet die Kernladungszahl des Br,  $P_0$  ist das Polynom

$$P_0 = 4(1 + 9c_1 + 36c_1^2 + 60c_1^3).$$

Für das Potential der Elektronenwolke des  $\text{Br}^-$  erhält man nach Jensen

$$\varphi_2(r_2) = -\frac{N_2 \varepsilon}{r_2} (1 - g_2(r_2)) \quad \text{mit} \quad g_2(r_2) = e^{-\sqrt{\frac{r_2}{\lambda}}} \sum_{u=0}^4 a_u \left(\frac{r_2}{\lambda}\right)^{u/2}.$$

Die Koeffizienten  $a_u$  werden durch  $c_1$  bestimmt.

Zur Berechnung der Gitterenergie des LiBr-Kristalls im Steinsalztypus gehen wir von der Wechselwirkungsenergie zweier Ionen aus. Die von Jensen hergeleiteten Energieterme dieser Wechselwirkung sind folgende:

$$U_C(\delta) = \frac{\varepsilon^2}{\delta} [Z_1 Z_2 - (Z_1 N_2 + Z_2 N_1) + N_1 N_2],$$

$$U_K^{(1,2)}(\delta) = \frac{\varepsilon^2}{\delta} [Z_1 N_2 g_2(\delta) + Z_2 N_1 g_1(\delta)],$$

$$U_E^{(1,2)}(\delta) = -\frac{\varepsilon^2}{\delta} N_1 N_2 \left[ g_2(\delta) + \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} \right],$$

$$U_F^{(1,2)}(\delta) = \frac{3}{5} \left( \frac{3\pi}{8\sqrt{2}} \right)^{2/3} \varepsilon^{1/3} a_H \int \frac{d\tau}{4\pi} \{ [\Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2]^{5/3} - [(\Delta \varphi_1)^{5/3} + (\Delta \varphi_2)^{5/3}] \}.$$

$\delta$  bedeutet den Abstand der Kerne,  $d\tau$  das Volumenelement. Der Index 1 bezieht sich auf das  $\text{Li}^+$ -, der Index 2 auf das  $\text{Br}^-$ -Ion<sup>1)</sup>. Die Bedeutung der Energieterme ist folgende:  $U_C$  ist die Coulomb-Energie der beiden Ionen,  $U_K^{(1,2)} + U_E^{(1,2)}$  gibt den klassischen Energieanteil der Wechselwirkung, welcher durch das Eindringen der Kerne in die Elektronenhüllen und durch die Überdeckung der Elektronenwolken entsteht.  $U_F^{(1,2)}$  ist die kinetische Energieänderung des Elektronengases, also der nichtklassische Energieanteil<sup>2)</sup>.  $U_K^{(1,2)} + U_E^{(1,2)} + U_F^{(1,2)}$  ist also der Teil der Wechselwirkungsenergie, welcher durch die Ausdehnung der Elektronenwolken bedingt ist. Wir führen der Kürze halber folgende Bezeichnung ein:

$$U_K^{(1,2)}(\delta) + U_E^{(1,2)}(\delta) + U_F^{(1,2)}(\delta) = U_S^{(1,2)}(\delta).$$

Die Gitterenergie im Steinsalztypus kann man in erster Näherung einfach aus diesen Energietermen berechnen. Die Coulomb-Energie im

<sup>1)</sup> Mit den oberen Indizes (1, 2) wollen wir andeuten, daß es sich um die Wechselwirkung der mit 1 und 2 bezeichneten Ionen handelt. Analoge Bedeutung hat die weiter unten vorkommende Bezeichnung (1, 1) und (2, 2).

<sup>2)</sup> Die numerische Berechnung dieser Energieterme wurde vom Verfasser an einer anderen Stelle (Matematikai és Fizikai Lapok, Budapest **41**, 55, 1934) ausführlich besprochen. Da aber in der ZS. f. Phys. Berechnungen nach der Lenz-Jensenschen Methode schon veröffentlicht wurden, ist es unwichtig, daß diese Arbeit an einer schwer zugänglichen Stelle erschien.

Steinsalztypus, bezogen auf ein Ionenpaar, ist nach E. Madelung und P. P. Ewald  $-\frac{1,7476 \epsilon^2}{\delta}$ . Dieser Energie hat man noch die durch die Ausdehnung der Elektronenwolken bedingte Energie hinzuzufügen, welche für die sechs unmittelbaren Nachbarn eines Ions, wie Jensen gezeigt hat (l. c.),  $6 U_S^{(1,2)}(\delta)$  beträgt, wo  $\delta$  den kleinsten Abstand zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen, also die Hälfte der Gitterkonstante bedeutet. Falls die Ionen angenähert gleiche Dimensionen haben, kann man sich mit diesen Energieanteilen begnügen. In unserem Falle aber, wo das Kation gegen das Anion sehr klein ist, muß man noch die entlang den Flächendiagonalen in der Entfernung  $\sqrt{2} \delta$  liegenden zwölf gleichartigen Ionen mit in Betracht ziehen. Bei der Berechnung dieses Energieanteils kann man aber die Wechselwirkung der  $\text{Li}^+$ -Ionen vernachlässigen, denn diese ist in den für uns wichtigen Gebieten ( $\delta = 5 a_{\text{H}}$  bis  $6 a_{\text{H}}$ ) von ganz untergeordneter Größenordnung. Es bleibt also nur die Wechselwirkungsenergie der zwölf  $\text{Br}^-$ -Ionen, mit einem herausgegriffenen  $\text{Br}^-$ -Ion, welche folgende ist<sup>1)</sup>:

$$6 U_S^{(2,2)}(\sqrt{2} \delta) = 6 [U_K^{(2,2)}(\sqrt{2} \delta) + U_E^{(2,2)}(\sqrt{2} \delta) + U_F^{(2,2)}(\sqrt{2} \delta)].$$

Die von den übrigen Ionen herrührende Energie erweist sich in unserem Falle als ganz unbedeutend. Zu diesen Energieanteilen müssen wir noch in zweiter Näherung die von der konstanten Ionenladung herrührende Polarisationsenergie  $U_P$  und die van der Waalssche Energie  $U_W$  hinzunehmen. Die gesamte Energie pro Ionenpaar,  $U$ , ist also

$$U = -\frac{1,7476 \epsilon^2}{\delta} + 6 U_S^{(1,2)}(\delta) + 6 U_S^{(2,2)}(\sqrt{2} \delta) + U_P + U_W. \quad (4)$$

Bei der Berechnung von  $U_S^{(1,2)}(\delta)$  entstehen wegen der sehr stark kontrahierten Elektronenwolke des  $\text{Li}^+$ -Ions einige Vereinfachungen. Erstens kann man in  $U_K^{(1,2)}(\delta)$  das Glied  $Z_2 N_1 g_1(\delta)$  neben  $Z_1 N_2 g_2(\delta)$  vernachlässigen, denn  $g_1(\delta)$  ist in den äußeren Gebieten im Verhältnis zu  $g_2(\delta)$  verschwindend klein. Zweitens erweist sich das in  $U_E^{(1,2)}(\delta)$  vorkommende Integral

$$\delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2 \epsilon},$$

<sup>1)</sup> Daß die aus der Ausdehnung der Elektronenwolken stammende Wechselwirkungsenergie zweier  $\text{Br}^-$ -Ionen  $U_S^{(2,2)}(\sqrt{2} \delta)$  statt 12 nur mit 6 multipliziert wird, hat seinen Grund darin, daß man, um die doppelte Zählung der Ionenpaare zu umgehen, die gesamte Wechselwirkungsenergie noch durch 2 dividieren muß.

welches man leicht roh abschätzen kann (siehe Anhang 1), im Verhältnis zu  $g_2(\delta)$  als klein, so, daß man es neben diesem vernachlässigen kann. All dies bedeutet, daß man bei der Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie eines  $\text{Li}^+$ - und eines  $\text{Br}^-$ -Ions das  $\text{Li}^+$  durch ein Proton ersetzen kann. Wir wollen aber hervorheben, daß sich dies nur auf die elektrostatische Wechselwirkungsenergie bezieht, nicht aber auf  $U_F^{(1,2)}(\delta)$ , welcher Term den nichtklassischen Energieanteil der Wechselwirkung liefert. Drittens kann man, da  $\Delta\varphi_1$  mit wachsendem  $r_1$  äußerst schnell auf Null abfällt, auch bei der Berechnung von  $U_F^{(1,2)}(\delta)$  einige Vereinfachungen durchführen (siehe Anhang 2). All dies gilt natürlich nur für  $U_S^{(1,2)}(\delta)$ , nicht aber für  $U_S^{(2,2)}(\sqrt{2}\delta)$ , dessen Berechnung ziemlich mühsam ist, weil dort die Auswertung zweier Integrale nur numerisch durchführbar ist.

§ 2. Die Berechnung der von der konstanten Ionenladung herrührenden Polarisationsenergie wurde von Th. Neugebauer und dem Verfasser in einer früheren Arbeit durchgeführt<sup>1)</sup> und außerdem von Neugebauer in einer anderen Arbeit nochmals diskutiert<sup>2)</sup>. Im folgenden schließen wir uns diesen Arbeiten an. Wir gehen von der wellenmechanischen Störungsenergie zweiter Ordnung aus und gebrauchen dieselbe Umformung wie in l. c. 1.

$$W_P = - \sum_{s'}' \frac{|H_1(s s')|^2}{h \nu(s' s)} = - \frac{H_1^2(s s) - |H_1(s s)|^2}{h \bar{\nu}}, \quad (5)$$

wo

$$H_1(s s') = \int \psi_s \varepsilon V \psi_{s'}^* d\tau, \quad H_1(s s) = \int \psi_s \varepsilon V \psi_s^* d\tau = \int V \Delta\varphi \frac{d\tau}{4\pi}$$

und

$$H_1^2(s s) = \int \psi_s \varepsilon^2 V^2 \psi_s^* d\tau = \int \varepsilon V^2 \Delta\varphi \frac{d\tau}{4\pi}$$

ist<sup>3)</sup>.  $V$  bezeichnet die Störungsfunktion,  $\bar{\nu}$  bedeutet einen Mittelwert der Frequenzen  $\nu(s' s)$ , welchen wir ganz ähnlich wie in l. c. 1 durch folgende Überlegungen bestimmen. Für die Polarisierbarkeit  $\alpha$  gilt nach einer ganz analogen Umformung wie oben

$$\alpha = \sum_{s'}' 2 \frac{|P(s s')|^2}{h \nu(s' s)} = 2 \frac{P^2(s s) - |P(s s)|^2}{h \bar{\nu}}, \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Th. Neugebauer u. P. Gombás, l. c. 1. — <sup>2)</sup> Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **90**, 693, 1934. Im folgenden l. c. 2 zitiert. — <sup>3)</sup> Man müßte für  $V$  eigentlich die Summe der auf die einzelnen Elektronen bezogenen Störungsfunktionen, also  $\sum_k V_k$  setzen. Bei  $H_1^2(s s)$  müßte man dann  $(\sum_k V_k)^2$ , bei  $H_1(s s) \sum_k V_k$  nach den in den Elektronenkoordinaten symmetrischen Eigenfunktionen mitteln. Man beweist aber leicht, daß dies ebenfalls wesentlich zum obigen Resultat führen würde. Dasselbe gilt auch für die weiter unten vorkommenden  $P^2(s s)$ -Matrizenelemente.



wo

$$P(s s') = \int \psi_s \sum \varepsilon z \psi_{s'}^* d\tau$$

und

$$P^2(ss) = \int \psi_s \sum \varepsilon^2 z^2 \psi_s^* d\tau = \frac{1}{3} \int \varepsilon r^2 \Delta \varphi \frac{d\tau}{4\pi}$$

ist,  $P(ss)$  verschwindet.  $r$  ist der Abstand eines Punktes vom Kern.

Den so definierten Frequenzmittelwert  $\bar{\nu}$ , welchen wir aus Formel (6) berechnen können, wollen wir dann in Formel (5) einsetzen.

Für die Polarisierbarkeit  $\alpha_1$  des  $\text{Li}^+$  und  $\alpha_2$  des  $\text{Br}^-$  benutzen wir die Werte von L. Pauling, nach welchen  $\alpha_1 = 0,0292 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  und  $\alpha_2 = 4,785 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  ist<sup>1)</sup>,  $P^2(ss)$  kann man für beide Ionen leicht berechnen.

Für  $\text{Li}^+$  ist

$$\begin{aligned} P^2(ss)_1 &= \frac{1}{3} \int \varepsilon r_1^2 \Delta \varphi_1(r_1) \frac{d\tau}{4\pi} \\ &= \frac{\varepsilon}{3} \int r_1^4 \Delta \varphi_1(r_1) dr_1 = \frac{4!}{3} \left(\frac{8}{43}\right)^2 \varepsilon^2 a_H^2 = 0,2769 \varepsilon^2 a_H^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Für  $\text{Br}^-$  kann man  $P^2(ss)$  auch analytisch berechnen, wir verweisen diesbezüglich auf eine frühere Arbeit<sup>2)</sup> des Verfassers und geben hier nur das Resultat an:

$$\begin{aligned} P^2(ss)_2 &= \frac{1}{3} \int \varepsilon r_2^2 \Delta \varphi_2(r_2) \frac{d\tau}{4\pi} = \frac{\varepsilon}{3} \int r_2^4 \Delta \varphi_2(r_2) dr_2 \\ &= N_2 \lambda^2 120 \frac{1 + 21c_1 + 168c_1^2 + 504c_1^3}{1 + 9c_1 + 36c_1^2 + 60c_1^3} \varepsilon^2 a_H^2 = 14,60 \varepsilon^2 a_H^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Mit Hilfe dieser Werte erhält man für  $\text{Li}^+$ :

$$\text{und für } \text{Br}^-: \left. \begin{aligned} h \bar{\nu}_1 &= 2,8110 \frac{\varepsilon^2}{a_H} \\ h \bar{\nu}_2 &= 0,9034 \frac{\varepsilon^2}{a_H} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die so ermittelten Frequenzmittelwerte wollen wir nun auch im Falle des inhomogenen Feldes, also in Formel (5) gebrauchen.

Die Polarisationsenergie im  $\text{LiBr}$ -Kristall rührt ausschließlich davon her, daß die  $\text{Li}^+$ -Ionen die locker gebundenen Teile der  $\text{Br}^-$ -Ionen polarisieren. Der entgegengesetzte Effekt, also die Polarisation der  $\text{Li}^+$ -Ionen durch die  $\text{Br}^-$ -Ionen, ist, wie man sofort einsieht, ganz unbedeutend, denn

<sup>1)</sup> L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927. —

<sup>2)</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. **87**, 57, 1933.

die Polarisierbarkeit des  $\text{Li}^+$ -Ions ist 164mal kleiner als die des  $\text{Br}^-$ -Ions. Die Polarisierung der  $\text{Br}^-$ -Ionen entsteht dadurch, daß die  $\text{Li}^+$ -Ionen in die locker gebundenen äußeren Teile der  $\text{Br}^-$ -Ionen eindringen, so daß diese Teile unter die Wirkung einer starken effektiven Kernladung der  $\text{Li}^+$ -Ionen kommen. Die von einem  $\text{Li}^+$ -Ion stammende Störungsfunktion  $V_1(r_1)$  ist das Gesamtpotential des  $\text{Li}^+$ -Ions ohne das Coulombsche Potential der Ionenladung. Das Coulombsche Potential trägt nämlich in erster und zweiter Näherung zur Polarisationsenergie nichts bei (siehe l. c. 2), so daß man für  $V_1(r_1)$  mit Hilfe von (2) erhält:

$$V_1(r_1) = \frac{2\varepsilon}{r_1} e^{-\frac{43}{8}\left(\frac{r_1}{a_H}\right)} \left(1 + \frac{43}{16}\left(\frac{r_1}{a_H}\right)\right).$$

Bei der Berechnung von  $H_1^2(ss)$  müssen wir  $V_1^2(r_1)$  nach der Dichteverteilung des  $\text{Br}^-$ -Ions, also nach  $\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{4\pi}$  mitteln. Da  $V_1^2(r_1)$  mit wachsendem  $r_1$  äußerst schnell auf Null abfällt, also nur in einer kleinen Kugel um den Li-Kern als Mittelpunkt von Null wesentlich verschieden ist, so brauchen wir die Integration nur auf diesen kleinen Raumteil ausdehnen. Innerhalb dieser Kugel kann man  $\Delta\varphi_2(r_2)$  durch einen Mittelwert ersetzen, und zwar eignet sich als solcher der Wert, den  $\Delta\varphi_2(r_2)$  im Mittelpunkt dieser Kugel, also am Platz des Li-Kernes annimmt. Also wird

$$H_1^2(ss) = \int \varepsilon V_1^2(r_1) \Delta\varphi_2(r_2) \frac{d\tau}{4\pi} = \Delta\varphi_2(\delta) \varepsilon \int_0^\infty V_1^2(r_1) r_1^2 dr_1 = 0,605 \Delta\varphi_2(\delta) \varepsilon^3 a_H.$$

Für  $H_1(ss)$  erhält man ganz analog

$$H_1(ss) = \int V_1(r_1) \Delta\varphi_2(r_2) \frac{d\tau}{4\pi} = \Delta\varphi_2(\delta) \int_0^\infty V_1(r_1) r_1^2 dr_1 = 0,138 \Delta\varphi_2(\delta) \varepsilon a_H^2.$$

Wir können die Integration hier von  $r = 0$  bis  $r = \infty$  ausführen, da der Raumteil, der außerhalb der oben erwähnten Kugel liegt, zum Integral nichts beiträgt.

Da  $|H_1(ss)|^2$  dem Quadrat von  $\Delta\varphi_2(\delta)$  proportional ist, können wir es neben  $H_1^2(ss)$  vernachlässigen. Also erhält man

$$W_{P_1} = - \frac{0,605 \Delta\varphi_2(\delta) \varepsilon^3 a_H}{h \bar{\nu}_2} = -0,670 \Delta\varphi_2(\delta) \varepsilon a_H^2.$$

Die Polarisationsenergie eines  $\text{Li}^+$ -Ions,  $W_{P_2}$ , welche durch die polarisierende Wirkung eines  $\text{Br}^-$ -Ions entsteht, kann man, wie schon vorhin erwähnt, vernachlässigen. Um den sechs unmittelbaren Nachbarn eines

Br<sup>-</sup>-Ions Rechnung zu tragen, müssen wir unser Resultat noch mit sechs multiplizieren, also wird die gesamte Polarisationsenergie pro Ionenpaar

$$U_P = -4,020 \Delta q_2(\delta) \varepsilon a_H^2.$$

Man erhält also nach (3) hier für die Polarisationsenergie einen exponentiellen Gang, während in l. c. 1 und 2 die Polarisationsenergie  $1/\delta^6$  bzw.  $1/\delta^8$  proportional war. Der Grund liegt darin, daß hier die Störungsfunktion  $V_1(r_1)$  nur in einer kleinen Kugel von Null wesentlich verschieden ist und der für diese Kugel genommene Mittelwert der Elektronendichte des Anions in den äußeren Gebieten exponentiell abfällt. Die hier gegebene Berechnung der Polarisationsenergie ist nicht nur für das LiBr zu gebrauchen, sondern kann in allen jenen Fällen, in welchen das Kation gegen das Anion klein ist, angewendet werden.

§ 3. Zur Berechnung der van der Waalsschen Energie zweier Atome oder Ionen  $W_W$  benutzen wir die von Th. Neugebauer und vom Verfasser in l. c. 1 angegebene Formel, nach welcher

$$W_W = - \frac{6 P^2 (ss)_1 P^2 (ss)_2}{\delta^6 h (\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2)}$$

ist.  $\bar{\nu}_1$  und  $\bar{\nu}_2$  bedeuten die durch (6) definierten Schwerpunktsfrequenzen.

Mit Hilfe von (7), (8) und (9) erhält man für die van der Waalssche Wechselwirkungsenergie Li<sup>+</sup>—Br<sup>-</sup>

$$W_W^{(1,2)} = - \frac{6,53 \varepsilon^2 a_H^5}{\delta^6}$$

und für Br<sup>-</sup>—Br<sup>-</sup>

$$W_W^{(2,2)} = - \frac{707,85 \varepsilon^2 a_H^5}{\delta^6}.$$

$W_W^{(1,1)}$  also, die Wechselwirkungsenergie Li<sup>+</sup>—Li<sup>+</sup>, kann man vernachlässigen. Diese Wechselwirkungsenergien müssen wir noch über das ganze Gitter summieren. Die Summation führten J. E. Mayer und L. Helmholtz<sup>1)</sup> durch. Mit Hilfe ihrer Resultate erhält man für die gesamte van der Waalssche Energie pro Ionenpaar

$$U_W = 6,59518 W_W^{(1,2)} + 1,80674 \frac{W_W^{(1,1)} + W_W^{(2,2)}}{2} = - \frac{43,07 \varepsilon^2 a_H^5}{\delta^6} - \frac{639,46 \varepsilon^2 a_H^5}{\delta^6} = - \frac{682,53 \varepsilon^2 a_H^5}{\delta^6}.$$

<sup>1)</sup> J. E. Mayer u. L. Helmholtz, ZS. f. Phys. **75**, 19, 1931.

Man sieht, daß die van der Waalssche Energie fast ausschließlich aus der Wechselwirkung  $\text{Br}^- - \text{Br}^-$  herrührt, wie dies auch die unmittelbare Betrachtung zeigt.

§ 4. Nachdem wir für  $U_P$  und  $U_W$  die obigen Resultate hergeleitet haben, können wir mit Hilfe der Formel (4) zur Berechnung der gesamten Gitterenergie  $U$  übergehen. Wir wollen  $\delta$  und  $U$  im Gleichgewichtszustand bestimmen, müssen also das Minimum von  $U$  aufsuchen. Das Minimum von  $U$  und das entsprechende  $\delta$  liefern die Gitterenergie und die Hälfte der Gitterkonstante im Gleichgewichtszustand. Die numerischen Resultate geben wir in Tabelle 1 wieder, außerdem stellten wir  $U$  als Funktion von  $\delta$  graphisch in Fig. 1 dar.

Tabelle 1.

$\delta$	4,0 $a_H$	5,0 $a_H$	5,1 $a_H$	5,2 $a_H$	5,3 $a_H$	5,4 $a_H$	6,0 $a_H$
$-\frac{1,7476 \epsilon^2}{\delta}$	-0,4369	-0,3495	-0,3427	-0,3361	-0,3297	-0,3236	-0,2913
$6 U_K^{(1,2)}(\delta)$	+0,2547	+0,0715	+0,0634	+0,0562	+0,0499	+0,0443	+0,0224
$6 U_E^{(1,2)}(\delta)$	-0,1698	-0,0476	-0,0423	-0,0375	-0,0333	-0,0295	-0,0149
$6 U_F^{(1,2)}(\delta)$	+0,1581	+0,0363	+0,0315	+0,0275	+0,0242	+0,0214	+0,0098
$6 U_S^{(2,2)}(\sqrt{2} \delta)$	+0,2478	+0,0546	+0,0456	+0,0383	+0,0326	+0,0283	+0,0125
$U_P$	-0,0729	-0,0174	-0,0151	-0,0132	-0,0116	-0,0101	-0,0047
$U_W$	-0,1666	-0,0437	-0,0388	-0,0345	-0,0308	-0,0275	-0,0146
$U$	-0,1856	-0,2958	-0,2984	-0,2993	-0,2987	-0,2967	-0,2808

Alle Energieanteile sind in  $\epsilon^2/a_H$ -Einheiten angegeben.

Aus Tabelle 1 sieht man, daß das Minimum von  $U$  bei 5,2  $a_H$  liegt. Durch genauere Berechnung der Energieterme in der Nähe des Minimums und durch graphische Interpolation kann man auch die zweite Dezimale bestimmen, man erhält so für die Hälfte der Gitterkonstante  $\delta_0 = 5,20 a_H$ . Umgerechnet in Å-Einheiten ergibt sich also für die Gitterkonstante

$$\underline{2 \delta_0 = 5,50_2 \text{ Å}},$$

gegenüber dem experimentellen Wert nach P. P. Ewald<sup>1)</sup>

$$2 \delta = 5,49_0 \text{ Å}.$$

Unser Resultat unterscheidet sich von diesem nur um 0,2%. Die Übereinstimmung ist also sehr gut.

Für das Minimum von  $U$  erhält man nach Tabelle 1 — 0,2993  $\epsilon^2/a_H$ . Wenn man hierzu noch die Nullpunktsschwingungsenergie, deren Betrag

<sup>1)</sup> Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 1. Aufl., XXIV, S. 334.



nach J. E. Mayer und L. Helmholtz pro Ionenpaar  $+ 0,0026 \varepsilon^2/a_H$  ist (l. c.), hinzunimmt, erhält man für die Gitterenergie  $U = -0,2967 \varepsilon^2/a_H$  oder umgerechnet in kalorische Einheiten und bezogen auf ein Mol

$$U = 185,2 \text{ cal/Mol.}$$

Der halbempirisch von J. E. Mayer und L. Helmholtz (l. c.) festgestellte Wert von  $U$  ist

$$U = 188,3 \text{ cal/Mol.}$$

Die Übereinstimmung ist also auch hier sehr gut, denn die beiden Resultate unterscheiden sich nur um 1,6%.

Wir wollen noch kurz darauf hinweisen, daß diese Übereinstimmung womöglich noch zu verbessern ist. H. Jensen zog nämlich in einer vor

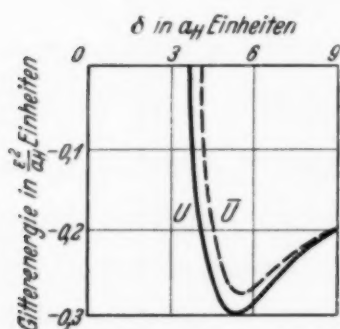


Fig. 1.

kurzem erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> noch die negative Austauschenergie des Elektronengases mit in Betracht. Die Elektronenverteilung  $\Delta \varphi_2$  wird dadurch nur ganz minimal beeinflusst, aber zu der Wechselwirkungsenergie von atomaren Systemen tritt noch ein negativer Energieterm hinzu, welcher also eine Anziehung bedingt. Man rechnet leicht nach, daß die negative Austauschenergie zwischen einem  $\text{Li}^+$ - und einem  $\text{Br}^-$ -Ion klein ist und vernachlässigt werden

kann, man muß also nur die negative Austauschenergie berücksichtigen, welche bei der Wechselwirkung der  $\text{Br}^-$ -Ionen entsteht, die, wie eine ganz rohe Abschätzung zeigt, zu  $U$  nur wenig beiträgt<sup>2)</sup>. Dieser Effekt wäre also imstande, den bestehenden Unterschied zwischen der berechneten und der auf halbempirischem Wege festgestellten Gitterenergie gerade aufzuheben, ohne daß eine Überkompensation von  $U$  zu befürchten wäre. Die Gitterkonstante wird voraussichtlich durch diese zusätzliche Anziehung nur ganz minimal beeinflusst, weil der Verlauf der Energiekurve in der Umgebung des Minimums ziemlich steil ist.

§ 5. Aus dem Gang der Gitterenergie können wir auch die Kompressibilität des  $\text{LiBr}$ -Kristalls bestimmen. Die Berechnung der Kompressibilität war der älteren, Bornschen Gittertheorie nicht möglich, denn eben die experimentellen Werte dieser Größe dienten zur Bestimmung des einen

<sup>1)</sup> H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934. — <sup>2)</sup> Man beachte, daß die Entfernung der  $\text{Br}^-$ -Ionen voneinander  $\sqrt{2} \delta$  beträgt.

Parameters im Abstoßungspotential. Die Kompressibilität  $\kappa$  wird durch folgende Formel definiert:

$$\frac{1}{\kappa} = v \frac{d^2 U}{d v^2}, \quad (10)$$

wo  $v$  den Rauminhalt der ein Ionenpaar enthaltenden Elementarzelle und  $U$  die Gitterenergie, genommen über diese Zelle, bedeutet. Mit Hilfe der Beziehung  $v = 2 \delta^3$  erhält man aus (10)

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{18 \delta_0} \left( \frac{d^2 U}{d \delta^2} \right)_{\delta = \delta_0}.$$

Die Berechnung von  $d^2 U / d \delta^2$  kann man nur teilweise analytisch durchführen. Bei den numerisch berechneten Energieteilen hat man  $d^2 U / d \delta$  zahlenmäßig zu bestimmen, was immer mit einer Ungenauigkeit behaftet ist. Man erhält so für die Kompressibilität von LiBr folgendes Resultat:

$$\kappa = (2,80 \pm 0,17) 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}.$$

Wir müssen hier beachten, worauf auch H. Brück in seiner Arbeit hinwies (l. c.), daß unsere Rechnungen für das undeformierte Gitter (äußerer Druck = 0) beim absoluten Nullpunkt der Temperatur gelten. Die empirischen Werte von  $\kappa$  wurden aber bei verschiedenen äußeren Drucken und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Druckabhängigkeit von  $\kappa$  läßt sich leicht eliminieren. Die Reduktion von  $\kappa$  auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur ist aber nicht so einfach. J. C. Slater extrapoliert linear aus den bei 30 und 70° C gemessenen Werten von  $\kappa$  auf  $\kappa$  beim absoluten Nullpunkt<sup>1)</sup>. Natürlich ist der auf diese Weise extrapolierte Wert ziemlich unsicher. Zum Vergleich mit unserem Resultat geben wir die auf verschiedenen Wegen festgestellten Kompressibilitäten des LiBr in Tabelle 2 an.

Tabelle 2.

	Brück — 273° C	Richards u. Saerens 20° C	Slater 30° C	Slater extrapoliert
$\kappa \cdot 10^{12}$	2,72	5,0	4,31	3,2

Am besten stimmt unser Resultat mit dem von Brück (l. c.) gefundenen Wert überein. Bei Brück wurden aber bei der Berechnung von  $\kappa$  empirische Konstanten, und zwar die Gitterkonstante zu Hilfe genommen, während wir hier keine empirisch bestimmten Gittergrößen in die Rechnung einführen. Auch mit dem von Slater extrapolierten Wert ist die Überein-

<sup>1)</sup> J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.

stimmung nicht schlecht, während mit den experimentellen Resultaten von T. Richards und E. Saerens<sup>1)</sup> bei 20° C und von Slater bei 30° C das unsere weniger gut übereinstimmt. Wenn man sich also die Unsicherheit bei dem von Slater extrapolierten Wert vor Augen hält, können wir unser Resultat als ganz befriedigend betrachten.

§ 6. Um die ultrarote Eigenfrequenz des LiBr-Kristalls zu bestimmen, schließen wir uns der von L. G. Carpenter und L. G. Stoodley entwickelten Theorie an, bezüglich welcher wir auf die Originalarbeit verweisen<sup>2)</sup>.

Die Eigenfrequenz  $\nu$  ergibt sich nach dieser Theorie aus folgender bekannten Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}, \quad (11)$$

wo

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ist;  $m_1$  und  $m_2$  bedeuten die Massen der Ionen.  $f$  ist die Bindungskonstante eines Ions im Gitter. Carpenter und Stoodley gehen von der Annahme

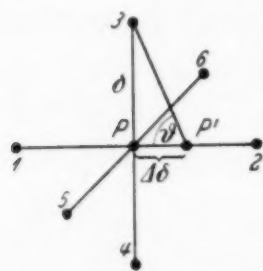


Fig. 2.

aus, daß zwischen den Ionen die Born-Landéschen Abstoßungskräfte von der Form  $b/r^n$  wirken. Wir wollen nun die von den genannten Autoren für  $f$  hergeleitete Formel für beliebige Kräfte verallgemeinern. Nehmen wir an, daß zwischen den Ionen eine beliebige Kraft  $K$  wirke. Wir wollen bestimmen, mit welcher Kraft ein Ion im Innern des Kristalls an seine Ruhelage gebunden ist. Die bei einer kleinen

Verrückung  $\Delta\delta$  ( $\Delta\delta \ll \delta$ ) von  $P$  nach  $P'$  entstehende rücktreibende Kraft,  $-\Delta K$ , kann man für die einzelnen Ionen leicht berechnen. Für die Ionen 1 und 2 (siehe Fig. 2) erhält man

$$-\Delta K = 2 \frac{dK}{d\delta} \Delta\delta.$$

Für das Ionenpaar 3, 4 kann man  $-\Delta K$  auch einfach bestimmen, wenn man in Betracht zieht, daß bei sehr kleinen Verrückungen  $\cos \vartheta = \Delta\delta/\delta$  ist. Man erhält so für das Ionenpaar 3, 4

$$-\Delta K = 2 \frac{K}{\delta} \Delta\delta.$$

<sup>1)</sup> T. Richards u. E. Saerens, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 934, 1924; siehe auch T. Richards u. G. Jones, ebenda **31**, 158, 1909. — <sup>2)</sup> L. G. Carpenter u. L. G. Stoodley, Phil. Mag. **5**, 823, 1928.

Dieselbe Kraftwirkung erzeugen die Ionen 5, 6. Also hat man für die von den sechs unmittelbaren Nachbarn resultierende Kraft

$$-\Sigma \Delta K = 2 \left[ \frac{dK}{d\delta} + 2 \frac{K}{\delta} \right]_{\delta=\delta_0} \Delta \delta.$$

Die Wirkung der Ionen entlang den Raumdiagonalen kann man in unserem Falle vernachlässigen, da hier  $K$  exponentiell abfällt. Wenn man statt  $K$  gleich die Wechselwirkungsenergie zweier Ionen,  $u$ , einführt, erhält man für  $f$ :

$$f = 2 \left[ \frac{d^2 u}{d\delta^2} + \frac{2}{\delta} \frac{du}{d\delta} \right]_{\delta=\delta_0}. \quad (12)$$

Da für die Coulombsche Energie  $f = 0$  ist, brauchen wir diese nicht weiter zu berücksichtigen. Es wird also

$$u = U_S^{(1,2)}(\delta) + W_{P_1} + W_W^{(1,2)}. \quad (13)$$

Mit Hilfe von (12) und (13) kann man die ultrarote Eigenfrequenz aus (11) bestimmen. Es ergibt sich

$$\nu = 7,57 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1},$$

welcher eine Wellenlänge von

$$\lambda = 39,63 \mu$$

entspricht. Die Wellenlänge der Eigenschwingung von LiBr wurde experimentell nicht bestimmt. H. Rubens, H. v. Wartenberg<sup>1)</sup> und O. Reinkober<sup>2)</sup> bestimmten aber die Reststrahlenwellenlänge von mehreren Alkalihalogenidkristallen. O. Reinkober<sup>3)</sup> stellte die Ergebnisse graphisch dar, woraus man die Reststrahlenwellenlänge für LiBr extrapolieren kann. Man erhält  $\lambda_R \cong 31 \mu$ . Die Reststrahlenwellenlänge ist aber, wie bekannt, mit der Eigenfrequenz nicht identisch. Wenn man aus  $\lambda_R$  mit Hilfe der Försterlingschen Formel<sup>4)</sup> die Wellenlänge der Eigenschwingung,  $\lambda$ , bestimmt, erhält man

$$\lambda = 36,5 \mu,$$

was mit unserem Resultat in guter Übereinstimmung ist. Wir wollen aber bemerken, daß man aus den neueren Messungen von R. Bowling Barnes<sup>5)</sup> für  $\lambda$  einen höheren Wert extrapolieren würde.

<sup>1)</sup> H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Berl. Ber. 1914, S. 169. —

<sup>2)</sup> O. Reinkober, ZS. f. Phys. **39**, 437, 1926. — <sup>3)</sup> O. Reinkober, l. c.; siehe auch Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 305.

— <sup>4)</sup> K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577, 1920. Bei einer genaueren Umrechnung müßte man die Havelocksche Formel [T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 1, 1912] gebrauchen. Da es sich aber hier nur um einen extrapolierten Wert handelt, kann man die weniger genaue Försterlingsche Formel gebrauchen. — <sup>5)</sup> R. Barnes Bowling, ZS. f. Phys. **75**, 723, 1932.



§ 7. Zur Untersuchung der Stabilität des LiBr-Kristalls in verschiedenen Gittertypen müßte man die Gitterenergie aller in Frage kommenden Gittertypen berechnen und untereinander vergleichen. Der stabilste Gittertyp wäre der, welcher die tiefste Gitterenergie aufweist. Da dies aber zu äußerst umständlichen Rechnungen führen würde, wollen wir hier die Energie des LiBr nur im nächstliegenden Gittertypus im CsCl-Typus untersuchen.

Wenn man den kleinsten Abstand zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen wieder mit  $\delta$  bezeichnet, so hat jedes Ion

acht entgegengesetzt geladene Nachbarn im Abstand  $\delta$ ,

sechs gleichartige Nachbarn im Abstand  $\frac{2}{\sqrt{3}} \delta$ ,

zwölf gleichartige Nachbarn im Abstand  $\sqrt{\frac{8}{3}} \delta$ .

Die Wirkung der weiteren Ionen kann man in unserem Falle vernachlässigen. Die Gitterenergie  $\bar{U}$  ergibt sich ganz analog wie vorhin<sup>1)</sup>. Nur hat man jetzt für die Coulomb-Energie  $-1,7627 \epsilon^2/\delta$  zu setzen. Für die von der Wirkung der acht entgegengesetzt geladenen Nachbarn stammende Polarisationsenergie erhält man jetzt<sup>2)</sup>:

$$\bar{U}_P = 8 (W_{P_1} + W_{P_2}) = -5,360 \Delta \varphi_2(\delta) \epsilon a_H^2;$$

$W_{P_2}$  kann man auch jetzt vernachlässigen.

Für die van der Waalssche Energie hat man jetzt nach J. E. Mayer und L. Helmholtz (l. c.)

$$\begin{aligned} \bar{U}_W &= 8,7088 W_W^{(1,2)} + 3,5445 \frac{W_W^{(1,1)} + W_W^{(2,2)}}{2} \\ &= -\frac{56,87 \epsilon^2 a_H^5}{\delta^6} - \frac{1254,49 \epsilon^2 a_H^5}{\delta^6} = -\frac{1311,36 \epsilon^2 a_H^5}{\delta^6} \end{aligned}$$

zu setzen. Hier kann man  $W_W^{(1,1)}$  neben  $W_W^{(2,2)}$  wieder streichen. Für die gesamte Gitterenergie pro Ionenpaar  $\bar{U}$  erhält man also

$$\bar{U} = -\frac{1,7627 \epsilon^2}{\delta} + 8 U_S^{(1,2)}(\delta) + 3 U_S^{(2,2)}\left(\frac{2}{\sqrt{3}} \delta\right) + 6 U_S^{(2,2)}\left(\sqrt{\frac{8}{3}} \delta\right) + \bar{U}_P + \bar{U}_W.$$

<sup>1)</sup> Bei der Berechnung von  $U_S^{(1,2)}(\delta)$  entstehen dieselben Vereinfachungen wie vorhin beim Steinsalztypus. Außerdem kann man auch jetzt ebenso wie beim Steinsalztypus bei der Berechnung der Wechselwirkung gleichartiger Ionen die Wechselwirkung der Li<sup>+</sup>-Ionen, da diese neben der Wechselwirkung der Br<sup>-</sup>-Ionen klein ist, weglassen. Die gesamte Wechselwirkungsenergie der gleichartigen Br<sup>-</sup>-Ionen hat man, wegen des vorhin beim Steinsalztypus Gesagten, auch hier durch 2 zu dividieren. — <sup>2)</sup> Das Coulombsche Potential der acht entgegengesetzt geladenen Nachbarn trägt auch im CsCl-Typus in erster und zweiter Näherung zur Polarisationsenergie nichts bei. Dies kann man ganz analog wie beim Steinsalztypus aus den Carpenter-Stoodleyschen Betrachtungen (l. c.) einsehen.

Die numerischen Resultate haben wir in Tabelle 3 zusammengestellt, zum Vergleich mit dem Steinsalztypus stellten wir die Gitterenergie auch graphisch in Fig. 1 dar.

Das Minimum von  $\bar{U}$  liegt in der Nähe von  $\delta = 5,7 a_H$  und beträgt etwa  $-0,2710 \epsilon^2/a_H$ ; umgerechnet in kalorische Einheiten erhält man für die Gitterenergie pro Mol<sup>1)</sup>

$$\bar{U} = 169,2 \text{ cal/Mol.}$$

Man gelangt also zu dem sehr befriedigenden Resultat, daß die Gitterenergie des LiBr im Steinsalztypus um 16 cal/Mol tiefer ist als im CsCl-Typus. Für LiBr erweist sich also der Steinsalztypus gegenüber dem CsCl-Typus als der stabilere, im besten Einklang mit den experimentellen Feststellungen<sup>2)</sup>.

Tabelle 3.

$\delta$	$5,0 a_H$	$5,5 a_H$	$5,6 a_H$	$5,7 a_H$	$5,8 a_H$	$5,9 a_H$	$6,0 a_H$
$-\frac{1,7627 \epsilon^2}{\delta}$	-0,3525	-0,3205	-0,3148	-0,3092	-0,3039	-0,2988	-0,2938
$8 U_K^{(1,2)}(\delta)$	+0,0953	+0,0528	+0,0469	+0,0418	+0,0372	+0,0333	+0,0298
$8 U_E^{(1,2)}(\delta)$	-0,0635	-0,0352	-0,0313	-0,0279	-0,0248	-0,0222	-0,0199
$8 U_F^{(1,2)}(\delta)$	+0,0484	+0,0251	+0,0222	+0,0196	+0,0173	+0,0151	+0,0131
$3 U_S^{(2,2)}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\delta\right)$	+0,1020	+0,0589	+0,0519	+0,0459	+0,0408	+0,0364	+0,0327
$6 U_S^{(2,2)}\left(\sqrt{\frac{8}{3}}\delta\right)$	+0,0169	+0,0082	+0,0072	+0,0063	+0,0055	+0,0047	+0,0041
$\bar{U}_P$	-0,0232	-0,0119	-0,0105	-0,0093	-0,0082	-0,0072	-0,0063
$\bar{U}_W$	-0,0839	-0,0474	-0,0425	-0,0382	-0,0345	-0,0311	-0,0281
$\bar{U}$	-0,2605	-0,2700	-0,2709	-0,2710	-0,2706	-0,2698	-0,2684

Alle Energieterme sind in  $\epsilon^2/a_H$ -Einheiten angegeben.

#### Anhang.

##### 1. Abschätzung des Integrals

$$J_1 = \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2 \epsilon}.$$

<sup>1)</sup> Hier haben wir die Nullpunktsschwingungsenergie vernachlässigt, da diese im CsCl-Typus nicht bekannt ist. Bei Hinzunahme der Nullpunktsschwingungsenergie wird der Absolutwert von  $\bar{U}$  jedenfalls noch kleiner. —

<sup>2)</sup> Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 1. Aufl., Bd. XXIV, Artikel von P. P. Ewald, S. 334.

Wenn  $\delta$  genügend groß ist ( $\delta > 4 a_H$ ), können wir die Integration an Hand der Fig. 3 folgendermaßen roh durchführen. Wir trennen den Raum durch eine auf die Verbindungslinie der beiden Kerne senkrechte Ebene, etwa im Gebiet, wo  $\frac{g_1(r_1)}{r_1} \simeq \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} a_H^2$  ist, in zwei Teile I und II. In I kann man die Integration als eine Mittelung von  $\frac{g_1(r_1)}{r_1}$  nach  $\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon}$  auffassen. Da  $\frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon}$  im Punkte (2) ein Maximum hat, wollen wir diese Mittelung roh so bilden, daß wir den Wert von  $\frac{g_1(r_1)}{r_1}$  in (2), also  $\frac{g_1(\delta)}{\delta}$  einfach mit  $\delta \int_I \frac{d\tau}{4\pi} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon}$  multiplizieren. Da aber bei genügend großem  $\delta$  nur ein geringer Teil der Elektronenladung  $N_2 \varepsilon$  in das Gebiet II hinüberfällt, kann man

$$\int_I \frac{d\tau}{4\pi} \Delta\varphi_2(r_2) = N_2 \varepsilon$$

setzen, so daß man im Teilgebiet I für  $J_1$  erhält:

$$J_1^I = \delta \int_I \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} \simeq \frac{g_1(\delta)}{\delta} \delta \int_I \frac{d\tau}{4\pi} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} \simeq g_1(\delta).$$

Durch einen ganz analogen Gedankengang kann man die Integration im Teilgebiet II als eine Mittelung von  $\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon}$  nach  $\frac{g_1(r_1)}{r_1}$  auffassen; wir wollen diese Mittelung ganz ähnlich wie vorhin roh so bilden, daß wir  $\frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2 \varepsilon}$  mit  $\delta \int_{II} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1}$  multiplizieren. Bei genügend großem  $\delta$  kann man auch hier das Integral  $\int_{II} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1}$  statt nur auf das Teilgebiet II auf den ganzen Raum erstrecken. So erhält man für  $J_1$  im Teilgebiet II

$$\begin{aligned} J_1^{II} &= \delta \int_{II} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} \simeq \delta \frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2 \varepsilon} \int_{II} \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \\ &\simeq \delta \frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2 \varepsilon} \int_0^\infty g_1(r_1) r_1 dr_1 = 0,069 \delta \frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2 \varepsilon} a_H^2. \end{aligned}$$

Also wird

$$J_1 = J_1^I + J_1^{II} \simeq g_1(\delta) + 0,069 \delta \frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2 \varepsilon} a_H^2.$$

Natürlich gibt diese Formel nur eine rohe Abschätzung von  $J_1$ , die aber immerhin genügend ist, um uns über die Größenordnung von  $J_1$  zu unterrichten. In den Gebieten, welche für uns von Wichtigkeit sind, ( $\delta = 5 a_H$  bis  $6 a_H$ ), ist

$$\frac{J_1}{g_2(\delta)} \approx \frac{g_1(\delta) + 0,069 \delta \frac{\Delta \varphi_2(\delta)}{N_2 \varepsilon}}{g_2(\delta)} = \frac{6}{100}.$$

Man sieht also, daß man in diesen Gebieten  $J_1$  neben  $g_2(\delta)$  vernachlässigen kann.

## 2. Zur Berechnung von

$$J_2 = \int \frac{d\tau}{4\pi} \{ [\Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2]^{5/3} - [(\Delta \varphi_1)^{5/3} + (\Delta \varphi_2)^{5/3}] \}.$$

$\Delta \varphi_1(r_1)$  fällt mit wachsendem  $r_1$  sehr schnell auf Null ab, so daß sich außerhalb einer Kugel vom Radius  $2 a_H$  nur ein minimaler Bruchteil der Gesamtladung  $N_1 \varepsilon$  befindet. Dadurch lassen sich bei der Berechnung von  $J_2$  bei genügend großem  $\delta$  einige Vereinfachungen durchführen.

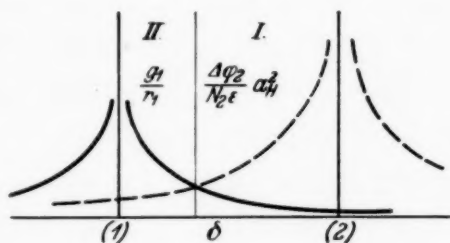


Fig. 3.

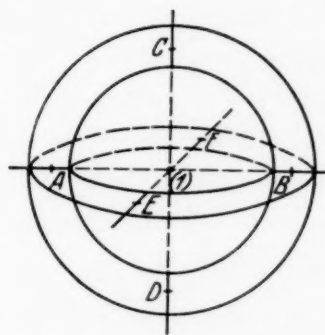


Fig. 4.

Wir legen um den Kern des  $\text{Li}^+$ -Ions, also um den Punkt 1 als Zentrum konzentrische Kugelflächen, deren Radien  $\varrho_i$  folgende sind:

$$\varrho_i = \frac{2i}{10} a_H$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots).$$

Mit der  $i$ -ten Kugelschale wollen wir diejenige bezeichnen, deren äußere Begrenzungsfläche die Kugelfläche mit dem Radius  $\varrho_i$  ist. In jeder dieser Kugelschalen ersetzen wir  $\Delta \varphi_1(r_1)$  durch einen Mittelwert, und zwar durch denjenigen, den  $\Delta \varphi_1(r_1)$  im Halbpunkt der Entfernung der begrenzenden Kugelflächen annimmt. Also wird dieser Mittelwert in der  $i$ -ten Kugelschale  $\Delta \varphi_1(r_{1i})$ , wo der Kürze halber

$$\frac{\varrho_i - \varrho_{i-1}}{2} = r_{1i}$$

gesetzt wurde.



In jeder dieser Kugelschalen kann man auch  $\Delta\varphi_2(r_2)$  durch einen Mittelwert  $\Delta\varphi_2(i)$  ersetzen. Und zwar definieren wir diesen für die  $i$ -te Kugelschale als das algebraische Mittel der Werte, welche  $\Delta\varphi_2(r_2)$  in den Punkten  $A, B, C, D, E, F$ , deren Entfernung vom Mittelpunkt (1)  $r_{1i}$  ist (siehe Fig. 4), annimmt. Also wird

$$\Delta\varphi_2(i) = \frac{1}{6} [\Delta\varphi_2(\delta + r_{1i}) + \Delta\varphi_2(\delta - r_{1i}) + 4\Delta\varphi_2(\sqrt{\delta^2 + r_{1i}^2})].$$

Wenn man noch  $d\tau$  durch das Volumen der  $i$ -ten Kugelschale, also durch  $4\pi/3 (\varrho_i^3 - \varrho_{i-1}^3)$  ersetzt, erhält man für  $J_2$  in guter Näherung

$$J_2 = \sum_i \{ [\Delta\varphi_1(r_{1i}) + \Delta\varphi_2(i)]^{5/3} - [(\Delta\varphi_1(r_{1i}))^{5/3} + (\Delta\varphi_2(i))^{5/3}] \} \frac{\varrho_i^3 - \varrho_{i-1}^3}{3} \\ (i = 1, 2, 3, \dots).$$

Wenn  $\delta > 5 a_H$  ist, genügt es, die Summation bis zu  $i = 10$  zu erstrecken, bei kleineren  $\delta$  muß man noch einige Kugelschalen hinzunehmen.

Wir wollen nochmals hervorheben, daß diese Näherung nur bei der Berechnung der Wechselwirkung  $\text{Li}^+ - \text{Br}^-$ , nicht aber für die Berechnung der Wechselwirkung  $\text{Br}^- - \text{Br}^-$  zu gebrauchen ist.

Dem ungarischen Kultusministerium bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Széchenyi-Gesellschaft für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Ortway möchte ich für die dauernde Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Meinem Freunde, Herrn Dr. Th. Neugebauer, danke ich für die stete Hilfe, die er mir bei der Durchführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

*Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Oktober 1934.*

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

## **Zu zwei neueren Veröffentlichungen<sup>1)2)</sup> über geometrische Elektronenoptik.**

Von **E. Brüche** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934.)

Es wird zu zwei Veröffentlichungen v. Ardenne Stellung genommen. Bei der ersten Arbeit über achromatische Elektronenlinsen wird bemängelt, daß die angegebene magnetische Zerstreuungslinse und die angegebenen Achromaten für die Praxis unbrauchbar sind, wie es bereits seit langem bekannt war. Hinsichtlich der zweiten Arbeit über Beiträge zur Elektronenoptik der Braunschen Röhre wird unter anderem darauf hingewiesen, daß die angegebene Vergrößerungsformel schwer verantwortbare Vernachlässigungen enthält.

Herrn v. Ardenne kommt das große Verdienst zu, die Braunsche Niederspannungsröhre mit Gaskonzentration, wie sie von van der Bijl und Johnson in Amerika gebaut wurde, auch in Deutschland eingeführt und die Verwendung dieser Röhre tatkräftig gefördert zu haben. Es gelang ihm verhältnismäßig früh, Braunsche Röhren zu bauen, die sogar den hohen Anforderungen des Fernsehens genügten.

Dagegen sind die Veröffentlichungen Herrn v. Ardenne nicht immer sehr glücklich gewesen. Man wird zwar nichts gegen solche Arbeiten sagen, die in populär-technischen Zeitschriften mit klar erkennbarem und auch durchaus verständlichem und vertretbarem Motiv erscheinen. Wenn jedoch zu elektronenoptischen Problemen in wissenschaftlichen Zeitschriften Stellung genommen wird, so müssen diese Arbeiten so geschrieben sein, daß sie auch einer kritischen Betrachtung standhalten können. Das scheint mir bei den zwei<sup>1) 2)</sup> Veröffentlichungen Herrn v. Ardenne, die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienen sind, nicht der Fall zu sein, wie ich es im folgenden zeigen will.

Ich möchte zuvor ausdrücklich betonen, daß die folgenden Bemerkungen nichts mit einem Prioritätsstreit oder mit einer Kritik kleinerer Fehler, die jedem unterlaufen können, zu tun haben, sondern daß sie einen allgemeinen Protest im Interesse der Entwicklung eines jungen Gebietes darstellen.

<sup>1)</sup> M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **86**, 802, 1933. — <sup>2)</sup> M. v. Ardenne, ebenda **88**, 251, 1934.

1. Über die erste dieser Arbeiten<sup>1)</sup>: „*Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen*“ sagt der Autor<sup>2)</sup> zusammenfassend: „Es werden die *allgemeinen Voraussetzungen für die Berechnung elektronenoptischer Achromate* hergeleitet . . . Es sind *sowohl achromatische Sammel- als auch Zerstreuungslinsen möglich*, für die sich einfache Formeln angeben lassen. Schließlich wird eine (unkorrigierte) *magnetische Zerstreuungslinse beschrieben*.“

Der Leser wird danach annehmen, daß das Problem der Zerstreuungslinse und damit der achromatischen Linse, zu deren Verwirklichung man die Zerstreuungslinse braucht, nun endlich gelöst sei. In Wahrheit beschäftigt sich die Arbeit mit magnetischen und elektrischen Anordnungen, von denen längst bekannt ist, daß sie für Abbildungsstrahlengänge unbrauchbar sind. Zur Erläuterung sei folgendes gesagt.

a) Die von Herrn v. Ardenne beschriebene „*magnetische Zerstreuungslinse*“, die aus einer in der optischen Achse angeordneten Magnetspule mit Kern und Panzerung besteht und deren *Streu Feld nach außen* benutzt wird, *erfüllt nicht die Grundbedingung, die man an jede Abbildungslinse stellen muß*<sup>3)</sup>: Ebenso wie von der Glaslinse muß man von einer Elektronenlinse verlangen, daß sie parallel zur optischen Achse einfallende Strahlen in erster Näherung proportional ihrem Achsenabstand ablenkt, so daß die Strahlen sich in einem „Brennpunkt“ treffen. Für das Außenfeld der v. Ardenneschen Spule ist diese Gesetzmäßigkeit nicht nur nicht erfüllt, sondern es gilt sogar, daß die achsennahen Strahlen stärker als die achsenfernen abgelenkt werden, ganz abgesehen davon, daß der Mittelbereich für die Strahlen versperrt ist. *Ein reelles oder virtuelles Bild kommt daher bei einer solchen Linse — und möge sie noch so stark abgeblendet sein — überhaupt nicht zustande*, so daß sich also auch kein Achromat mit ihr herstellen läßt.

b) Von der „*elektrischen Zerstreuungslinse mit Netzen*“, die Herr v. Ardenne ebenfalls zur achromatischen Korrektur benutzen will, ist leider auch bekannt, daß sie zu Abbildungszwecken unbrauchbar ist, weil der Felddurchgriff an den einzelnen Netzlöchern das Entstehen brauchbarer Bilder unmöglich macht<sup>4)</sup>. Daß *auch der Weg zum Achromat über die Netzlinsen versperrt* ist, ist bereits vor einem Jahr mit folgenden Worten zum Ausdruck gebracht worden<sup>5)</sup>: „Man könnte auch für Elektronen, indem man die Rechnungen der geometrischen Lichtoptik sinn-

<sup>1)</sup> M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **86**, 802, 1933. — <sup>2)</sup> Die Hervorhebung durch Kursivschrift ist im Original nicht vorhanden. — <sup>3)</sup> Z. B.: M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 624, 1932. — <sup>4)</sup> Z. B.: M. Knoll, Arch. f. Elektrotechn. **28**, 1, 1934. — <sup>5)</sup> E. Brüche, ZS. f. techn. Phys. **14**, 56, 1933.

gemäß überträgt, ein Achromat, ein Anastigmat usw. bauen. Leider stößt die praktische Verwertung dieser Überlegungen für Abbildungsstrahlengänge auf schwer überwindliche Schwierigkeiten... Stellt man die brechende Fläche aus Metallgaze her, so bedeutet das lichtoptisch, daß man das Nachschleifen und Polieren unterläßt."

Falls Herr v. Ardenne (a. a. O., S. 809) auch jetzt noch glauben sollte, daß seine magnetische Zerstreuungslinse „physikalisch möglich und technisch ausführbar“ ist, und auch seinen Achromaten noch für brauchbar hält, möge er den einzigen Weg einschlagen, der trotz obiger Einwände davon zu überzeugen vermag. Herr v. Ardenne möge einen *Versuch durchführen* und ein elektronenoptisches Bild veröffentlichen, das unter Benutzung seiner magnetischen Zerstreuungs- oder seiner achromatischen Linsen hergestellt ist. Wenn Herrn v. Ardenne dieser *experimentelle Beweis* gelänge, würde tatsächlich ein sehr großer Fortschritt in der Elektronenoptik erzielt sein.

2. In der zweiten Arbeit<sup>1)</sup>: „*Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren*“ sagt der Autor<sup>2)</sup> zusammenfassend: „Es werden die *Bedingungen zur Erzielung kleiner Fluoreszenzflecke*, also kleiner Vergrößerungen bei hochevakuierten Braunschen Röhren aufgesucht. Hierzu wird der Zusammenhang zwischen der *Vergrößerung* und dem Abstandsverhältnis von Gegenstand und Bild bei den zu verwendenden elektronenoptischen Beschleunigungslinsen bekannter Art *berechnet und experimentell geprüft* und der Einfluß des üblichen Wehnelt-Zylinders auf die Vergrößerung untersucht... Ferner wird ein *einfaches Verfahren zur Sichtbarmachung des Strahlenganges* in Elektronenoptiken beschrieben. Schließlich wird das beschriebene Linsensystem zur elektronenmikroskopischen Untersuchung des Formierungsvorganges bei emittierenden Oxydkathoden benutzt.“

Nach dieser Inhaltsangabe, dem Titel und dem Fehlen von Zitaten bei den einzelnen Punkten<sup>3)</sup> wird der Leser eine Arbeit mit neuen wichtigen Ergebnissen erwarten<sup>4)</sup>. Demgegenüber ist festzustellen, daß nur

<sup>1)</sup> M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **88**, 251, 1934. — <sup>2)</sup> Die Hervorhebung durch Kursivschrift ist im Original nicht vorhanden. — <sup>3)</sup> Zitate finden sich nur bei dem ersten einleitenden Abschnitt und bei dem zweiten hinsichtlich der Elektronenbrechung, für die man übrigens H. Bethe (Naturwissensch. **15**, 786, 1927) zitieren sollte. Die restlichen drei Abschnitte, die den verschiedenen experimentellen Verfahren gewidmet sind, sind zitatlos. — <sup>4)</sup> Der Autor weist an einer Stelle (S. 251) darauf hin, daß er „in erster Linie eine Übersicht über diejenigen kombinierten elektronenoptischen Systeme, die sich bei den heute üblichen Braunschen Röhren wiederfinden“, geben will. Doch dieses Programm wird nicht eingehalten, denn der Autor versteht unter „heute üblichen“ Braunschen Röhren anscheinend nur seine eigenen. Jedenfalls wird von den Röhren von Western, AEG, Radio Corporation, Cossor, Telefunken, Loewe usw. nirgends gesprochen.



die Messungen und Berechnungen über den Einfluß des Wehnelt-Zylinders auf die Vergrößerung wirklich neu sind, während es sich sonst um Bekanntes handelt, das zum großen Teil (elektronenoptisches System, elektronenmikroskopische Bilderzeugung, Untersuchung der Braunschen Röhre im Hochvakuum) bereits ausführlich behandelt worden ist.

Sachlich besonders bedenklich ist die Berechnung der Vergrößerung des Systems, worauf daher zunächst etwas ausführlicher eingegangen sei.

a) Das *benutzte und diskutierte System* besteht in der vom Autor beschriebenen einfachsten Form<sup>1)</sup> aus zwei Lochblenden und einer planen Kathode. Die beiden Blenden sind eng benachbart, so daß ein

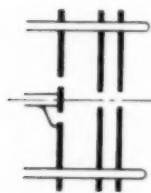


Fig. 1. System  
v. A r d e n n e  
1934.

„Immersionsobjektiv“ der von Johannson<sup>2)</sup> genauer untersuchten Art entsteht<sup>3)</sup> (Fig. 1). Zur Berechnung der Vergrößerung faßt der Autor das System als eine Lochkamera auf und ersetzt das Beschleunigungsfeld durch eine *ebene* Doppelschicht zwischen den Blenden. Ein von einem Kathodenpunkte kommender Strahl erfährt jetzt beim Durchgang durch die Lochblende eine Brechung nach dem Brechungsgesetz, wie es bereits von Hughes und Mc Millen<sup>4)</sup> berücksichtigt wurde. Soweit ist alles bekannt — wenn der Autor auch keine Zitate anführt — und richtig.

Zur Vergrößerungsberechnung des Immersionsobjektivs geht nun der Autor so vor, daß er nur denjenigen Teil des gesamten Beschleunigungspotentials für obige Wirkung in Ansatz bringt, der zwischen den Blenden angelegt ist<sup>5)</sup>. So macht er *zwei sehr wesentliche Vereinfachungen*. Erstens vernachlässigt er die Potentialflächenkrümmungen in der Nähe der Lochblende und zweitens die Wirkung des Beschleunigungsfeldes zwischen Kathode und erster Blende.

Die erste Vernachlässigung bedeutet, daß die Verschiebung der maßgeblichen Hauptebene des Systems, das aus Sammel- und Zerstreuungslinse gebildet wird, unberücksichtigt bleibt<sup>6)</sup>. Die zweite Vernachlässigung bedeutet, daß die Richtwirkung und damit die scheinbare Rückverlegung

<sup>1)</sup> Der Autor wendet bei weiteren Messungen mit diesem System einen Wehnelt-Zylinder direkt um die Kathode an. — <sup>2)</sup> H. Johannson, Ann. d. Phys. **18**, 385, 1933. — <sup>3)</sup> Vgl. auch V. K. Zworykin, Radio News **11**, 905, 1930. Zworykin benutzt das System unter Verwendung einer weiteren Nachbeschleunigung und moduliert die Intensität mit der kathodennahen Blende des Immersionsobjektivs. — <sup>4)</sup> A. L. Hughes u. J. H. Mc Millen, Phys. Rev. **39**, 585, 1932. — <sup>5)</sup> Auch der Wehnelt-Zylinder unmittelbar um die Kathode wird vernachlässigt. — <sup>6)</sup> Vgl. E. Hess, ZS. f. Phys. **92**, 274, 1934.

des Objektes nicht berücksichtigt wird. Es ist also die Hauptebene gegenüber der Kondensatormitte zur Kathode hin verschoben, die Kathode selbst scheinbar zurückgewichen. Da für die Vergrößerung nur die Entfernung von Hauptebene zum Objekt maßgebend ist, so kommt es, daß man mit und ohne Berücksichtigung dieser Verschiebungen zu ähnlichen Werten für die Vergrößerung gelangen kann.

Die zweite wesentlichere Vernachlässigung — die Wirkung des ersten Beschleunigungsfeldes — läßt sich dabei sehr leicht mit derselben Genauigkeit, mit der die Grundformel angesetzt wurde, berücksichtigen. Nimmt man in erster Näherung das Beschleunigungsfeld als homogen, also die Bahnen als Parabeln an, so bedeutet das nach einem Satz über die Parabel, daß die Rückverlegung des Objekts gerade um die Tiefe des Beschleunigungsfeldes erfolgt. So kommt, wenn man als „Tiefe“ den Abstand Kathode—erste Blende rechnet, in die v. Ardennessche Formel für die Vergrößerung noch ein Faktor von der Größenordnung  $1/2$ .

b) Das „einfache Verfahren zur Sichtbarmachung des Strahlungsganges“ im System einer Braunschen Röhre besteht darin, daß eine Kathode benutzt wurde, die „außer dem zentralen Oxydfleck noch zwei weitere exzentrisch angeordnete Oxydflecke trug“. Dann werden sich drei Hauptstrahlenbündel ausbilden, die zu den drei entsprechenden Bildpunkten führen. War die Röhre nicht stark genug evakuiert, ergaben sich „drei getrennte gaskonzentrierte Strahlen, die von den drei Oxydstellen ausgingen“.

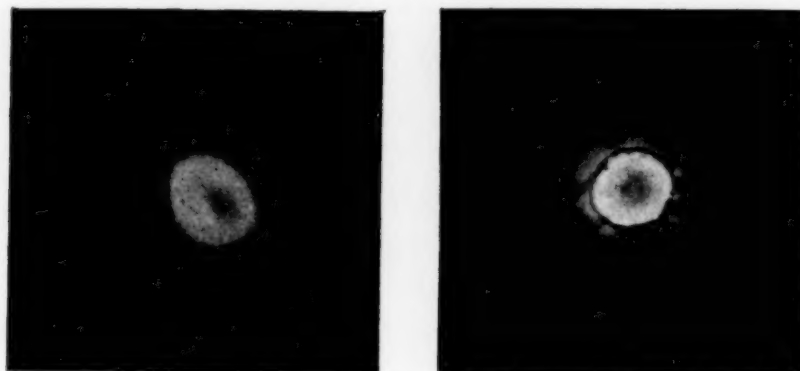
Dieses Verfahren, wenn man es überhaupt so nennen will, ist nicht neu, vielmehr selbst bis in Einzelheiten (Kathode mit drei Emissionsstellen) bereits vor 2 Jahren bei der Braunschen Röhre benutzt. Sehen wir davon ab, daß Brüche und Johannson<sup>1)</sup> den Strahlengang in sammelnden und zerstreuenden Systemen durch mehrere gaskonzentrierte Strahlen sichtbar machten, so sind besonders zwei Arbeiten hervorzuheben. Zunächst machte Dobke<sup>2)</sup> bei der Diskussion der Plankathode für die Braunsche Röhre darauf aufmerksam, daß verschieden stark emittierende Punkte auf der Kathodenfläche „die Fußpunkte einer Anzahl selbständig nebeneinander existenzfähiger Elektronenstrahlen“ bilden, die entsprechend viele Leuchtpunkte auf dem Schirm erzeugen. Später<sup>3)</sup> wurde zum Studium des

<sup>1)</sup> E. Brüche u. H. Johannson, Naturwissensch. **20**, 353, 1932. —

<sup>2)</sup> G. Dobke, ZS. f. techn. Phys. **13**, 432, 1932. — <sup>3)</sup> E. Brüche, ZS. f. Phys. **78**, 40, 1932.

Strahlenganges in der Braunschen Röhre eine Plankathode mit *drei* (auch bei Herrn v. Ardenne sind es zufällig gerade drei) Emissionszentren angewandt und das Schema dieses Strahlenganges mit drei gaskonzentrierten Strahlen gezeichnet.

c) Die *Untersuchungs- und Prüfungsmethodik der Braunschen Röhre*, die den methodischen Kernpunkt der v. Ardenneschen Arbeit bildet, ist ebenfalls nicht neu, wie es der Leser wohl vermuten könnte, da das Zitat der Methode<sup>1)</sup> nur in dem einleitenden Abschnitt der Veröffentlichung gelegentlich eines Sammelzitates über Elektronenoptik vorkommt. Bei dieser Untersuchungsmethodik legt man mit dem elektronenoptischen System im *Hochvakuum* die Vergrößerung und die sonstigen Abbildungseigenschaften experimentell fest, um daraus Schlüsse auf das System der



a) Brüche 1933.

b) v. Ardenne 1934.

Fig. 2. Elektronenoptische Abbildungen der Kathoden Braunscher Niederspannungsröhren im Hochvakuum.

Braunschen Röhre und damit die Röhre selbst zu ziehen. Die Originalarbeit über die Methode<sup>1)</sup> schließt mit dem Hinweis, daß die Betrachtungen „leicht vervollständigt und auch auf andere Oszillographenröhren (Western, v. Ardenne) übertragen werden können“. Das hat Herr v. Ardenne jetzt durchgeführt (Fig. 2).

Vorstehende Bemerkungen zeigten aus den beiden Veröffentlichungen über geometrische Elektronenoptik:

Zwei Beispiele für Bekanntes: Das einfache Verfahren zur Sichtbarmachung des Strahlenganges, die Untersuchungs- und Prüfungsmethodik der Braunschen Röhre.

<sup>1)</sup> E. Brüche, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 266, 1933.

Drei Beispiele für sachliche Mängel: Die Unbrauchbarkeit der angegebenen magnetischen Zerstreuungslinse, die Unbrauchbarkeit des Achromaten mit Netzlinsen, die Bedenklichkeit der Vergrößerungsberechnung des Immersionsobjektivs.

Ich habe diese Bemerkungen, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen, im Interesse eines organischen Aufbaues der Elektronenoptik für erforderlich gehalten. Da jedoch eine Polemik besonders unerfreulich ist, wenn nicht etwas Besseres an die Stelle des Bemängelten gesetzt werden kann, so haben wir in einigen Notizen, die zum Teil bereits erschienen sind<sup>1)</sup>, zusammengestellt, was *wir* heute zu den von Herrn v. Ardenne angeschnittenen Fragen *Positives* sagen können.

---

<sup>1)</sup> Hinsichtlich des Immersionsobjektivs: H. Johansson, ZS. f. Phys. **90**, 748, 1934; E. Hess, ebenda, **92**, 274, 1934. Hinsichtlich des Achromaten: W. Henneberg, ebenda **90**, 742, 1934.



## Erwiderung zu den Ausführungen von E. Brüche zu zwei neueren Veröffentlichungen über Elektronen-Optik.

Von **Manfred von Ardenne** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Zu den Ausführungen von E. Brüche im gleichen Heft wird Stellung genommen. Es wird darauf hingewiesen, daß in der Arbeit „Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen“ der theoretische Nachweis erbracht worden ist, daß mit bestimmten idealisierten Elementen eine Achromasie erreichbar ist. Späteren Arbeiten wird vorbehalten bleiben, für diese Elemente praktische Lösungen zu finden, die günstigere optische Eigenschaften besitzen als die zunächst angeregten Lösungen. Zu der zweiten Arbeit „Über Beiträge zur Elektronenoptik Braunschener Röhren“ wird darauf hingewiesen, daß das untersuchte elektronenoptische System schon einige Jahre vor der Veröffentlichung von E. Brüche vom Verfasser benutzt und in einigen Formen veröffentlicht worden ist. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß es nur durch die Anwendung solcher und ähnlicher elektrostatischer Optiken dem Verfasser im Frühjahr 1931 möglich war, mit Braunschener Röhren Fernsehbilder zu erreichen, die eine Bildpunktzahl von etwa 9000 auf einer Fläche von  $9 \times 10 \text{ cm}^2$  aufwiesen. Am Schluß wird erläutert, daß das Vergrößerungsgesetz entsprechend seiner Ableitung nur die Vergrößerungseigenschaften der Linse allein erfaßt und daher die Möglichkeit offen läßt, beliebige Zusatzfelder zu beiden Seiten gesondert in Rechnung zu stellen. Bei der Dimensionierung des untersuchten Systems können die Zusatzfelder, wie schon die relativ gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Vergrößerungswerten zeigt, vernachlässigt werden.

Auf die Ausführungen von E. Brüche ist sachlich folgendes zu erwidern:

Zu 1. Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen.

Der Kernpunkt dieser Veröffentlichung besteht in der theoretischen Klärung der Anforderungen, die an die Elemente einer achromatischen Elektronenoptik zu stellen sind, und dem Nachweis, daß mit den idealisierten Elementen tatsächlich eine Achromasie erreichbar ist. Dieser Nachweis ist, was auch von E. Brüche nicht bestritten wird, in der Literatur bisher nicht geführt worden. Erst neuerdings beschäftigt sich die von E. Brüche am Schluß zitierte Arbeit von W. Henneberg über achromatische Elektronenlinsen, die jedoch erst 4 Monate nach Erscheinen meiner Arbeit bei der Schriftleitung eingegangen ist, mit demselben Thema.

In den unbestimmten Andeutungen von E. Brüche<sup>1</sup>: „Man könnte auch für Elektronen, indem man die Rechnungen der geometrischen Lichtoptik sinngemäß überträgt, einen Achromaten, ein Anastigmat usw. bauen. Leider stößt die praktische Verwertung dieser Überlegungen für Abbildungs-

<sup>1</sup>) E. Brüche, ZS. f. techn. Phys. **14**, 56, 1933.

strahlengänge auf schwer überwindliche Schwierigkeiten... Stellt man die brechende Fläche aus Metallgaze her, so bedeutet das lichtoptisch, daß man das Nachschleifen und Polieren unterläßt...“ kann ich keine Vorwegnahme meiner Tätigkeit erblicken, denn hier handelt es sich um die Feststellung einer *Aufgabe* und ihrer Schwierigkeiten, während von mir der theoretische *Lösungsweg* vorgezeichnet wurde. Lediglich in wenigen Zeilen habe ich in knappster Form Anregungen gegeben, in welcher Richtung sich praktische Versuche zur mehr oder weniger vollkommenen Nachbildung der in Rechnung gesetzten idealisierten Elemente bewegen können. Die Aufzeichnung des praktisch-konstruktiven Weges zur Verwirklichung des Achromaten ist also nicht das Thema meiner Arbeit und wird eventuell späterer Weiterführung vorbehalten bleiben. Ich bin daher bewußt auf alle Fragen, die die Abbildungsgüte betreffen, nicht eingegangen und habe, trotzdem mir die optischen Mängel von Netzlinsen lange vor der Abfassung meiner Arbeit u. a. aus Unterhaltungen mit E. Ruska gut bekannt waren, ein Ausführungsbeispiel mit Netzlinse erwähnt. Gerade diese Tatsache beweist, daß mir mit meiner Veröffentlichung nur daran lag, den theoretischen Lösungsweg, nicht aber eine ideale praktische Lösung aufzuzeigen. Die zur praktischen Verwirklichung eines sammelnden Achromaten von mir in Vorschlag gebrachte magnetische Zerstreuungslinse läßt nur die einen schmalen, kreisringförmigen Querschnitt durchsetzenden Elektronen unausgebildet hindurchtreten, so daß die Entfernung von der Achse für alle wirksamen Strahlen nahezu die gleiche ist. Die Abbildungsgüte hängt dabei ab von der Breite der Kreisringöffnung und von dem Feldstärkeabfall über dieselbe. Bei diesem Ausführungsbeispiel wird die Abbildungsgüte, wie ich E. Brüche gerne beipflichte, sicherlich gering sein. Durch die vorstehenden Ausführungen betrachte ich meine Stellungnahme zu den die erste Arbeit betreffenden Gesichtspunkten als abgeschlossen.

#### Zu 2. Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren.

Die Äußerung von E. Brüche, daß nur die Messungen und Berechnungen über den Einfluß des Wehnelt-Zylinders auf die Vergrößerung wirklich neu seien, zwingt mich dazu, festzustellen, was ich selbst als ein wesentliches Ergebnis meiner Arbeit betrachte. Das Resultat ist ein neuer Kathodenstrahlröhrentyp mit Gaskonzentration, bei dem jedoch infolge Verringerung des zur Gaskonzentration erforderlichen Druckes größere Lebensdauer und Herabsetzung der bekannten Gasanomalien erzielt worden ist. Im besonderen glaube ich, durch die Kombination der einfachen Loch-Beschleunigungsoptik mit einer Wehnelt-Zylinderanordnung vor allem deswegen eine nützliche Maßnahme beschrieben zu haben, weil

gerade durch diese Anordnung die bekannten und auch von E. Brüche und H. Johansson hervorgehobenen Linsenfehler dieser einfachen Optiken bedeutungslos werden. In keiner von E. Brüche angezogenen Literaturstelle ist ein solches System beschrieben. Hiermit ist die Tatsache einer selbständigen Arbeit mit neuen Ergebnissen sichergestellt.

Aus dem Zitat mit dem Hinweis auf die S. 251 meiner Arbeit muß ich bemerken, daß sich Herr Brüche mit seiner Annahme in einem Irrtum befindet. Mir sind allein in Deutschland drei Firmen und zwei Firmen in England bekannt, auf deren System meine Betrachtungen unmittelbar angewendet werden können. Lediglich zwei amerikanische Konstruktionen abweichender Bauart sowie die Kathodenstrahlröhre der AEG. habe ich dabei aus physikalischen Gründen unberücksichtigt gelassen, letztere deswegen, weil ihr elektronenoptischer Aufbau infolge der Hohlkathode grundsätzliche Unterschiede gegenüber allen anderen in Deutschland und im Auslande üblichen Röhren aufweist.

Zu a) wird auch von E. Brüche anerkannt, daß das System mit Wehnelt-Zylinder neu ist. Das System ist also in seinem Aufbau nicht identisch mit dem Immersionsobjektiv, das seit 1932 von E. Brüche und H. Johansson als Elektronenmikroskop benutzt wurde. Wäre mein System wirklich mit dem Immersionsobjektiv identisch, so müßte ich die Schlußfolgerung ziehen, daß das Immersionsobjektiv von mir zwei Jahre vor E. Brüche und H. Johansson in allen seinen Merkmalen veröffentlicht worden ist (vgl. Fig. 8 und 9 meines Aufsatzes „Die Braunsche Röhre als Fernsehempfänger“, ZS. f. Fernsehen, Mai 1930), denn alle Merkmale meines heutigen Systems, Wehnelt-Zylinder und zwei mit

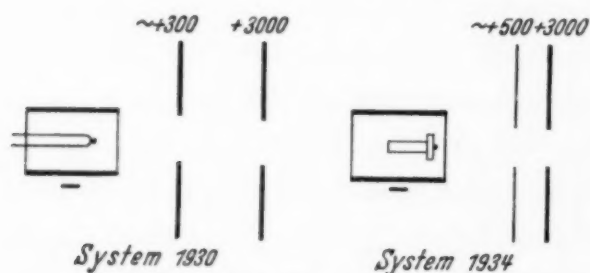


Fig. 1. Systemvergleich.

steigender Spannung betriebene Lochanoden sind bei den verschiedenen damals hergestellten Röhren zu finden.

Dieses Anfang 1930 vom Verfasser benutzte und veröffentlichte System, das von E. Brüche bei seinem System-

vergleich übergangen worden ist, zeigt der Systemvergleich Fig. 1 links. Rechts ist in der gleichen Abbildung das 1934 auf seine elektronenoptischen Eigenschaften untersuchte elektronenoptische System dargestellt. Die Analogie beider Systeme ist so weitgehend und offensichtlich, daß sich weitere Ausführungen hierzu erübrigen.



Nur durch die Anwendung solcher und ähnlicher, zum großen Teil auch in Anordnung und Spannungswahl beschriebener<sup>1)</sup> Elektronenoptiken ist es mir im Frühjahr 1931 möglich gewesen, Fernsehbilder mit Intensitätssteuerung zu erreichen, die eine Bildpunktzahl von 9000 bis 10000 auf einer Fläche von etwa  $9 \times 10 \text{ cm}^2$  aufwiesen. Für die Beurteilung der Prioritätsverhältnisse dürfte es dabei unwesentlich sein, daß damals die heutige elektronenoptische Terminologie wie überhaupt die elektronenoptische Betrachtungsweise noch nicht ausgebildet war.

Zu b). Das Verfahren der Sichtbarmachung des Strahlenganges durch mehrere Lichtquellen ist von mir aus bekannten optischen Demonstrationsversuchen übernommen worden und scheint mir nicht wert, den Gegenstand einer Prioritätserörterung zu bilden. Nachdem E. Brüche diese Frage indessen einmal angeschnitten hat, bestätige ich nach Durchsicht der angegebenen Literaturstelle gern, daß diese Methode von E. Brüche bereits vor mir beschrieben worden ist, und bedaure, auf die entsprechende Veröffentlichung nicht besonders hingewiesen zu haben.

Zu c). Ich kann aus keiner Stelle meiner Arbeit entnehmen, daß ich in ihr eine Untersuchungs- und Prüfungsmethodik der Braunschen Röhren angegeben habe. In der Bestimmung der Vergrößerungen usw. bei Hochvakuum sehe ich nur ein selbstverständliches Vorgehen, keinesfalls jedoch einen „methodischen Kernpunkt“.

Zu d). Zu der ersten der beiden von E. Brüche bemängelten Vernachlässigungen bei der Berechnung der Vergrößerung der elektrischen Linse muß ich auf den genauen Text meiner Arbeit verweisen. Die kritisierte Vernachlässigung der Potentialflächenkrümmungen in der Nähe der Lochblenden ist in meiner Arbeit mit vollem Bewußtsein vorgenommen worden, wie der Wortlaut deutlich zeigt: „so kann man die Blendenanordnung als eine elektrische Doppelschicht auffassen, wenn dafür gesorgt wird, daß der Durchmesser der Lochblenden und ihr Abstand voneinander klein gegen Gegenstandsweite, Bildweite und Gegenstandsgröße ist, so daß die Veränderung des Strahlenganges durch die Krümmung der Äquipotentialflächen an der Linse vernachlässigt werden kann“. Die Betrachtung beschränkt sich hiernach ausdrücklich auf Fälle, wie den vorliegenden, wo diese Vernachlässigung statthaft ist.

Über die zweite Vernachlässigung ist zu sagen, daß im Rahmen meiner kurzen Mitteilung eine Berücksichtigung des mir wohlbekannten Einflusses des Beschleunigungsfeldes zwischen Kathode und Linse nicht erfolgt ist,

<sup>1)</sup> M. v. Ardenne, Über Helligkeitssteuerung bei Kathodenstrahlröhren. ZS. f. Fernsehen, Januar 1932, S. 24, Nr. 1.



vor allem deshalb, weil, wie E. Brüche selbst anführt, eine genauere Bildgrößenberechnung bei Braunschens Röhren auch die Verhältnisse unmittelbar an der Kathode berücksichtigen muß. Dies war nicht die Absicht meiner Arbeit, wie auch ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt, deren wenige Werte nur ein qualitatives Bild des Wehnelt-Zylindereinflusses geben sollen. Das Vergrößerungsgesetz [Formel (3) meiner Arbeit] berücksichtigt, wie schon seine Ableitung zeigt, nur die Vergrößerungseigenschaften der Linse selbst und läßt daher die Möglichkeit offen, beliebige Zusatzfelder zu beiden Seiten gesondert in Rechnung zu stellen, wohingegen die von H. Johannson<sup>1)</sup> gegebene Vergrößerungsformel auf den Fall eines homogenen Beschleunigungsfeldes zwischen Kathode und Linse spezialisiert ist.

---

<sup>1)</sup> H. Johannson, Das elektrische Immersionsobjektiv als System der Braunschens Röhre. ZS. f. Phys. **90**, 718, 1934.

### Antwort zu vorstehender Erwiderung.

Von E. Brüche in Berlin-Reinickendorf.

(Eingegangen am 3. November 1934.)

1. *Arbeit über die Braunsche Röhre.* Herr v. Ardenne hat den Charakter seiner Veröffentlichung jetzt dahin klargestellt, daß als „wesentliches Ergebnis“ „ein neuer Kathodenstrahlröhrentyp“ anzusehen sei. Diese Feststellung wird noch unterstrichen durch die ausführliche Darstellung der Vorläufer dieser Röhre (1931 bereits 9000 Bildpunkte!), durch die Hervorhebung ihrer guten Eigenschaften (große Lebensdauer, geringe Gasanomalie, Bedeutungslosigkeit der Linsenfehler) und durch einen Prioritätsstreit gegen einen gar nicht vorhandenen Gegner, das elektrische Elektronenmikroskop<sup>1)</sup>. Da ich mich ausdrücklich nur gegen die Arbeit als Beitrag

---

<sup>1)</sup> In meinen Bemerkungen sprach ich nur von dem Immersionsobjektiv der von Johannson genauer „untersuchten“ Art und merkte ausdrücklich an, daß bereits 1930 Zworykin ein „solches System benutzt“ habe. Es liegt also gar kein Anlaß zu einem Prioritätsstreit vor, ganz abgesehen davon, daß ein Prioritätsstreit in diesem Falle keinen Sinn hätte. Ist doch auch die Konzentrationspule schon 20 Jahre vor Busch benutzt worden und hat trotzdem bisher niemand auf die Feststellung Wert gelegt, daß die magnetische Linse von Busch bereits von Wiechert „in allen ihren Merkmalen veröffentlicht worden sei“.

zum Ausbau der geometrischen Elektronenoptik gewandt hatte, ist dieser Punkt damit erledigt<sup>1)</sup>.

2. *Arbeit über den Achromaten.* Herr v. Ardenne erhebt keinen Anspruch mehr darauf, daß die von ihm angegebenen Lösungen praktische Bedeutung haben<sup>2)</sup>. Herr v. Ardenne will vielmehr den Wert seiner Arbeit jetzt allein in der Vorzeichnung des „*theoretischen Lösungsweges*“ gesehen wissen. Ob der rechnerische Nachweis, daß man mit unbrauchbaren optischen Elementen einen Achromaten bauen könnte, einen Sinn hat, kann hier dahingestellt bleiben. Einen Gewinn für die Entwicklung der geometrischen Elektronenoptik stellt eine solche Betrachtung jedenfalls nicht dar.

---

<sup>1)</sup> Eine kleine Verwechslung im letzten Satz der Erwiderung Herrn v. Ardenne sei noch richtiggestellt: Wenn man bei vorgegebenen Verhältnissen von einer einfachen Formel als erster Näherung ausgeht und nun versucht, die Formel den Bedingungen besser anzupassen, so spricht man von einer *höheren Näherung* und nicht von einer *Spezialisierung*. — <sup>2)</sup> Nur das Prinzip seiner magnetischen Zerstreuungslinse versucht Herr v. Ardenne noch zu retten. Die Anordnung ist jedoch auch durch Ablendung nicht zu retten, denn ihr Prinzip verstößt gegen die Grundvoraussetzungen der *Gauss'schen Dioptrik*.

---

### Schlußwort.

Von **Manfred von Ardenne** in Berlin-Lichterfelde.

(Eingegangen am 17. November 1934.)

Da die Antwort des Herrn Brüche keine neuen sachlichen Gesichtspunkte enthält, sondern nur zum Teil in Form von Belehrungen gekleidete persönliche Ansichten bringt, kann ich darauf verzichten, mich an dieser Stelle noch einmal zu äußern.

---

## Autorenregister.

- Alterthum, H., Krebs, K. u. Rompe, R.  
Über die selbständige Ionisation von  
Natrium und Cäsiumdampf an glühenden  
Wolfram- und Rheniumoberflächen.  
S. 1.
- Ardenne, Manfred von. Erwiderung  
zu den Ausführungen von E. Brüche  
zu zwei neueren Veröffentlichungen  
über Elektronen-Optik. S. 822.  
— Schlußwort. S. 827.
- Arkadijew, W. Chemische Fixierung auf  
Papier der von elektrischen Wellen  
gegebenen Abbildungen. S. 194.
- Auer, H. Suszeptibilitätsmessungen an  
Aluminiummischkristallen. S. 283.
- , Riedl, E. und Seemann, H. J.  
Magnetische, elektrische und spektro-  
graphische Untersuchungen an Gold-  
Silberlegierungen. S. 291.
- Becker, R. Bemerkungen zu der Arbeit von  
G. Schweikert: „Zur Theorie der  
Zustandsgleichung. I.“ S. 680.  
— Bemerkung zur vorstehenden Er-  
widerung. S. 689.
- Běhounek, F. Die Absorption der  
 $\gamma$ -Strahlen des Radiums in radioak-  
tiven Salzen. S. 533.
- Betz, Hans s. Güntherschulze A.
- Blume, Hans. Mathematische Begrün-  
dung und Entwicklung einer Wahr-  
scheinlichkeitsrechnung mit finiten  
Kollektiven. S. 232.
- Brandt, E. Geometrisch-optische und  
wellentheoretische Methode zur Be-  
rechnung der Beugungsintensitäten  
von Molekularstrahlen an starren Kri-  
stalloberflächen. S. 640.  
— O. und Freund, H. Einige Versuche  
in Kundtschen Röhren mit Schall-  
wellen hoher Frequenz. S. 385.
- Brix, Helmut s. Matossi.
- Broili, H., Glocker, R. und Kiessig, H.  
Die  $K_{\alpha}$ -Röntgenlinien von Kohlenstoff  
und Kohlenstoffverbindungen. S. 27.
- Brüche, E. Zu zwei neueren Veröffent-  
lichungen über geometrische Elek-  
tronenoptik. S. 815.  
— Antwort zu vorstehender Erwiderung.  
S. 826.  
— und Knecht, W. Bemerkung über  
die Erreichung hoher Auflösungen mit  
dem elektronenoptischen Immersions-  
objektiv. S. 462.
- Bruggeman, D. A. G. Berechnung  
der elastischen Moduln für die ver-  
schiedensten Texturen der regulären  
Metalle. S. 561.
- Cartwright, C. Hawley. Über die Emp-  
findlichkeit von Thermosäulen, Mikro-  
radiometern, Radiometern und Bolo-  
metern. S. 153.
- Derewjankin, S. s. Jacyna, W.
- Edlén, Bengt. Wellenlängen und Terme  
zum Fluorspektrum F IV. S. 19.
- Freund, H. s. Brandt, O.
- Fricke, Hans. Austrittsgeschwindigkeit  
der Elektronen bei der Spritzentladung.  
S. 728.
- Fucks, W. Gasentladung mit Fremdstrom  
aus der Kathode. Die Zündung im  
Raumladungsfeld. S. 467.
- Glaser, Walter. Über Raum und Zeit  
in beliebig bewegten Systemen. S. 64.
- Glocker, R. s. Broili, H.
- Gombás, Paul. Zur Theorie des Lithium-  
bromidkristalls mit Berücksichtigung  
der Polarisierungseffekte. S. 796.  
— und Neugebauer, Th. Berechnung  
der Konstanten des HCl-Moleküls.  
S. 375.
- Gross, B. Zur Analyse der Absorptions-  
kurve der Ultrastrahlung. S. 755

- Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken. S. 367.
- Halla, F. und Nowotny, H. Über den Einfluß der Anodentemperatur auf die Emission von Röntgenstrahlen. S. 76.
- Heisenberg, W. Berichtigung zu der Arbeit: „Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons“. S. 692.
- Herzberg, G., Patat, F. und Spinks, J.W. T. Rotationsschwingungsspektren im photographischen Ultrarot von Molekülen, die das Wasserstoffisotop der Masse 2 enthalten. I. Das  $C_2H D$ -Spektrum und der C-C- und C-H-Abstand im Acetylen. S. 87.
- Hess, E. Beitrag zur Kenntnis der elektronenoptischen Immersionslinse. S. 274.
- Hettich, Alfred. Notiz zur Strukturbestimmung nach der Fouriermethode. S. 528.
- Hlučka, Franz. Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt einiger Metalle. S. 359.
- Hofmann, Rudolf. Beobachtung von Bewegungserscheinungen, die durch elektrische Felder in dielektrischen Flüssigkeiten verursacht werden. S. 759.
- Jacyna, Witold. Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. II. Der Joule-Effekt bei Helium. S. 204.
- (Jacyno). Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. III. Die spezifischen Wärmen  $c_v$  bzw.  $c_p$  und die Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten  $\beta$  bzw.  $\alpha$  des Heliums. S. 661.
- Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Bestätigung des Jacynaschen Auswahltheorems am Helium. S. 675.
- Jodlbauer, Albert. Der dunkle Vorstrom und die Zählrohrwirkung der zylindrischen Entladung bei Atmosphärendruck. S. 116.
- Kalabuchow, N. Über den Elektronenübergang aus Metallen in Dielektrika. S. 143.
- Karev, M. W. und Rodionov, S. F. Die Empfindlichkeit von Lichtzählern. S. 615.
- Kiessig, H. s. Broili H.
- Kindler, Heinrich s. Matossi, Frank.
- Knecht, W. s. Brüche, E.
- Kondratjew, V. und Lauris, A. Induzierte Prädissoziation der  $Te_2$ -Moleküle. S. 741.
- Kopfermann, Hans und Rasmussen, Ebbe. Über das Kernmoment des Scandiums. S. 82.
- Krebs, K. s. Alterthum, H.
- Lauris, A. s. Kondratjew, V.
- Lenz, W. Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen. S. 631.
- Matossi, Frank. Über die Rayleighsche Streustrahlung in Kristallen S. 425.
- und Brix, Helmut. Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. I. Beobachtungen an Flußspat und Kalkspat. S. 303.
- und Kindler, Heinrich. Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. II. Beobachtungen an Sulfaten und Glimmern. S. 312.
- Maurer, W. und Wolf, R. Versuche über He-Fluoreszenz und Stoß zweiter Art von angeregten He-Atomen. S. 100.
- Mitra, S. M. Über den Einfluß des K J auf die Polarisation der Fluoreszenz von in Lösung befindlichen Farbstoffen. S. 61.
- Neugebauer, Th. s. Gombás, Paul.
- Nowotny, H. s. Halla, F.
- Obnorsky, A. s. Jacyna, Witold.
- Papapetrou, A. Bemerkungen zur Supraleitung. S. 513.
- Parfentjew, T. s. Jacyna Witold.
- Patat, F. s. Herzberg G.
- Piña de Rubies, S. Eine neue photometrische Methode in der optischen Spektralanalyse. S. 228.
- Prins, J. A. Bemerkung zu einer Arbeit von F. Jentzsch und H. Steps: „Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen“. S. 690.



- Rasmussen, Ebbe s. Kopfermann, Hans.
- Renner, R. Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen. S. 172.
- Riedl, E. s. Auer, H.
- Rodionov, S. F. s. Karev, M. W.
- Rompe, R. s. Alterthum, H.
- Rupp, E. Versuche mit künstlich erzeugten Positronen. S. 485.
- Rydberg, Ragnar. Über die Neubildung und Dissoziation zweiatomiger Moleküle. S. 693.
- Sandström, Arne. Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann. S. 622.
- Schmidt, Th. s. Schüler, H.
- Schoeneck, Hans. Experimentelle Untersuchungen der Schwingungen zylindrischer Einzelkristalle bei hohen elastischen Frequenzen. S. 390.
- Schüler, H. und Schmidt, Th. Über eine neue Erscheinung bei den Isotopen des Samariums. S. 148.
- Schulz, Günther. Zur Theorie des Galtonschen Brettes. S. 747.
- H. R. Objektive für Ultrarot. S. 523.
- Schulze, Rudolf. Experimentelles über den lichtelektrischen Effekt. Teil I: Reihenuntersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes an den Elementen des periodischen Systems. S. 212.
- Schweikert, G. Erwiderung auf die Bemerkungen von R. Becker zu meiner Arbeit „Zur Theorie der Zustandsgleichung. I.“ S. 683.
- Schweikert, G. Bemerkung zur vorstehenden Erwiderung. S. 689.
- Seemann, H. Bedingungen und Grenzen der korrekten Abbildbarkeit mittels Elektronenprojektion. Elektronenbahnen im elektrischen Zylinderfelde eines kristallinisch rauhen Glühdrahtes. S. 253.
- Seemann, H. J. s. Auer, H.
- Seljakow, N. Über eine neue Eigenschaft der Strukturanalyse. S. 543.
- Spinks, J. W. T. s. Herzberg G.
- Stepanow, A. W. Grundlagen der Theorie der praktischen Festigkeit. S. 42.
- Tielsch, Herbert. Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien. S. 589.
- Wataghin, Gleb. Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik und die Ausstrahlung bei Stößen sehr energiereicher Elektronen. S. 547.
- Wentzel, Gregor. Zur Frage der Äquivalenz von Lichtquanten und Korpuskel-paaren. S. 337.
- Werner, Sven. Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. II. S. 705.
- Wessel, W. Über ein klassisches Analogon des Elektronenspins. S. 407.
- Wolf, R. s. Maurer, W.
- Zimmermann, G. Berichtigung zu der Arbeit: Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion. S. 282.

Vor kurzem erschien:

# Geometrische Elektronenoptik

Grundlagen und Anwendungen

Von **E. Brüche** und **O. Scherzer**

Mit einem Titelbild und 403 Abbildungen. XII, 332 Seiten. 1934  
RM 26.—; gebunden RM 28.40

Inhaltsübersicht: Grundlagen. — **Allgemeine Grundlagen der Elektronenoptik.** — Welle und Korpuskel. — Zur Analogie zwischen Licht und Elektron. — Geometrische Licht- und Elektronenoptik. — **Die brechenden Medien der Elektronenoptik.** — Allgemeines über elektronenoptische Medien. — Elektrische Potentialfelder. — Magnetische Felder. — **Die Brechungselemente der Elektronenoptik.** — Elektrische Linsen. — Magnetische und kombinierte Linsen. — Ablenklemente und Zylinderlinsen. — **Raumladungsfelder.** — Gaskonzentration. — Elektronenoptische Wirkungen des Kathodenfalls. — Anwendungen. — **Die Braunsche Röhre.** — Braunsche Röhre und Elektronenoptik. — Braunsche Röhre mit ruhender Optik. — Braunsche Röhre mit bewegter Optik. — Neuere Entwicklung der Braunschen Röhre. — **Das Elektronenmikroskop.** — Die elektronenmikroskopischen Systeme. — Methodisches zur elektronenmikroskopischen Abbildung. — Elektronenmikroskopie von Glühkathoden. — Ausbau der Elektronenmikroskopie. — **Der Spektrograph.** — Spektrographie von Materiestrahlen. — Spektrographie einparametrischer Strahlung. — Spektrographie zweiparametrischer Strahlung. — Schlußwort. — Literatur. — Sachverzeichnis.

Während bei der Lichtstrahlung wellenoptische und geometrische Optik schon seit Jahrhunderten bestehen, ist mit dem Aufbau der entsprechenden Disziplinen bei der Elektronenstrahlung erst vor kaum zehn Jahren begonnen worden. Die Entdeckung, daß auch bei Elektronen Beugungserscheinungen auftreten, gab die Anregung zum Ausbau der Wellenoptik des Elektrons. Die Erkenntnis von Busch, daß eine Magnetspule sich in ihrer Wirkung wie eine Linse verhält, regte die Entwicklung der geometrischen Elektronenoptik an.

Einen wichtigen Schritt für die Entwicklung der geometrischen Elektronenoptik bedeutete die Erkenntnis, daß man brauchbare Elektronenlinsen nicht nur mit magnetischen, sondern auch mit elektrischen Feldern herzustellen vermag.

Experimentell konnte gezeigt werden, daß die Erzielung einwandfreier Abbildungen mit Elektronen möglich ist. Hierdurch, sowie durch die Nützlichkeit der geometrischen Elektronenoptik für verschiedene Gebiete der Physik und Technik hat sie ihre Daseinsberechtigung erwiesen. Es gilt nun, diese Lehre auszubauen sowie das Material auf Gebieten, die man ebenfalls zur geometrischen Elektronenoptik rechnen wird (Braunsche Röhre, Massenspektrograph usw.), zu ordnen, um neue praktisch wertvolle Folgerungen ziehen zu können.

**VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN**